



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**ESTUDO COMPARATIVO DE ESPECIFICAÇÕES DO
BIODIESEL PROVENIENTE DA SOJA E DA
MAMONA**

**Autores: Lucas Gallerani Souza
Fernando Rodrigues Malafaia**

Orientador: Marcelo Bento da Silva

**Brasília, DF
2014**



**LUCAS GALLERANI SOUZA
FERNANDO RODRIGUES MALAFAIA**

**ESTUDO COMPARATIVO DE ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL
PROVENIENTE DA SOJA E DA MAMONA**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Bento da Silva.

Co-Orientador: Profa. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla.

**Brasília, DF
2014**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Souza, Lucas Gallerani.

Malafaia, Fernando Rodrigues.

Estudo comparativo de especificações do biodiesel proveniente da soja e da mamona. / Lucas Gallerani Souza. Fernando Rodrigues Malafaia. Brasília: UnB, 2014. 53 pg.: il. 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2014. Orientação: Marcelo Bento da Silva

1. Biodiesel. 2. Especificações. 3. Mamona. 4. Soja I. Silva, Marcelo Bento. II. Estudo comparativo de especificações do biodiesel proveniente da soja e da mamona.



REGULAMENTO E NORMA PARA REDAÇÃO DE RELATÓRIOS DE PROJETOS DE GRADUAÇÃO FACULDADE DO GAMA - FGA

Lucas Gallerani Souza
Fernando Rodrigues Malafaia

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 18/11/2014, apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr. Marcelo Bento da Silva, UnB/ FGA
Orientador

Prof. Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla, UnB/ FGA
Co-Orientador

**Prof. Dra. Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, UnB/
FGA**
Membro Convidado

Brasília, DF
2014

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus, por nos ter dado forças para prosseguir diante das dificuldades e permitir que tudo fosse concretizado com êxito.

Agradecemos às nossas famílias e amigos que nos incentivaram e apoiaram, dando suporte para vida, promovendo alegria durante a realização do trabalho e de toda experiência acadêmica.

Ao professor Dr. Marcelo Bento da Silva, pois além de ter sido nosso grande mentor, foi também um grande amigo, que tanto nos apoiou e se dedicou para que este trabalho fosse realizado com sucesso.

À professora Dra. Maria del Pilar Hidalgo Falla, pelo seu árduo esforço e empenho em elevar o conhecimento de seus alunos, trazendo sempre novas experiências acadêmicas para nossa formação profissional.

Agradecemos também às empresas que auxiliaram a realização do projeto, como a Faculdade do Gama – FGA e EMBRAPA, que foram de grande importância para o desenvolvimento das pesquisas.

RESUMO

Com a crescente preocupação com o esgotamento dos combustíveis fósseis, o biodiesel tem se tornado um elemento importante para o mercado nacional e internacional de combustíveis, pela sua capacidade de substituição pelo diesel e por apresentar características semelhantes e resultados plausíveis quando solicitado em motores. A adição obrigatória de 2% de biodiesel ao diesel comercial foi implementada pela lei nº 11.097 em 2005, sofrendo um aumento para 5% em 2012 e, recentemente, esta mistura passou a ser de 7%, pela lei nº 13.033. Contudo, para que a mistura deste combustível renovável seja admissível, o biodiesel produzido deve passar por testes de qualidade, admitindo os parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Este trabalho propõe análises de algumas especificações para biocombustíveis provindos de duas matérias primas: a soja, por ser a maior produtora de biodiesel, e a mamona, matéria-prima promissora, porém ainda ineficiente por não se enquadrar nas especificações previstas pela ANP. Diante disso, sabe-se que o biodiesel da mamona apresenta algumas desvantagens do ponto de vista comercial, uma vez que apresenta algumas características que não se enquadram nas especificações proposta em normas, como por exemplo, sua elevada viscosidade, principal problema para a utilização deste, como combustível. Já o biodiesel proveniente da soja, é o biocombustível com maior participação no mercado, por ser referência do ponto de vista de suas especificações. Desta forma, o presente trabalho apresenta resultados de análises físico-químicas do biodiesel proveniente da soja e da mamona, de maneira a compará-los e propor soluções para o aproveitamento do biodiesel quando não enquadrado nos padrões propostos pelas Agências Reguladoras.

Palavras-chave: Biodiesel, Especificações, Mamona, Soja.

ABSTRACT

With the growing concern over the depletion of fossil fuels, biodiesel has become an important element for national and international fuel market, for its ability to substitute for diesel and have similar characteristics and plausible results when requested in engines. Law n°. 11,097 implemented the mandatory addition of 2% biodiesel to commercial diesel in 2005, suffering an increase to 5% in 2012, and recently, this mixture was increased to 7%, law n° 13.033. However, for the mixture of this renewable fuel to be admissible, the biodiesel must pass quality tests, assuming the parameters established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). This paper proposes analyzes of some specifications for biofuels stemmed from two raw materials: soy, being the largest producer of biodiesel and castor bean, raw potential, but still inefficient because it does not fit the specifications provided by the ANP. Given this, it is known that biodiesel from castor beans are some disadvantages of the commercial point of view, since it has some features that do not fit the specifications proposed in standards, such as its high viscosity, the main problem for the use of this as fuel. Already biodiesel from soybeans is the largest biofuel market share by being a reference in terms of its specifications. Thus, this paper presents the results of physicochemical analyzes of biodiesel from soybean and castor bean, in order to compare them and propose solutions to the use of biodiesel when not framed in the standards proposed by the Regulatory Agencies.

Keywords: Biodiesel, Specifications, Castor beans, Soybean.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Maiores consumidores de biodiesel no mundo.....	11
FIGURA 2 – Cadeia de produção e distribuição de biodiesel.....	17
FIGURA 3 – Potencial de matérias-primas por região.....	18
FIGURA 4 – Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....	19
FIGURA 5 – Evolução percentual da utilização de matérias-primas para produção de biodiesel.....	19
FIGURA 6 – Estrutura molecular do ácido oleico.....	22
FIGURA 7 – Estrutura molecular do ácido ricinoleico.....	24
FIGURA 8 – Motor MWM após funcionamento com óleo em natura por período de 60 horas.....	26
FIGURA 9 – Reação de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais onde R_n representa cadeia de átomos de carbono de tamanho n.....	26
FIGURA 10 – Etapas principais para produção de biodiesel.....	27
FIGURA 11 – Espectrômetro Thermo Scientific Nicolet.....	33
FIGURA 12 – Multiviscosímetro Walter Herzog.....	34
FIGURA 13 – Densímetro digital Rudolph Research Analytical.....	35
FIGURA 14 – Referencial padrão para análise de corrosão de cobre.....	36
FIGURA 15 – Equipamento Metrohm destinado à obtenção da estabilidade oxidativa da amostra.....	38
FIGURA 16 – Resultados da espectroscopia para o óleo de soja.....	40
FIGURA 17 – Espectro de infra vermelho para óleo de mamona.....	40
FIGURA 18 – Espectro de infravermelho para misturas de biodiesel de soja e mamona.....	41
FIGURA 19 – Viscosidade de diferentes misturas de biodiesel se soja e mamona.....	42
FIGURA 20 – Densidade de diferentes misturas de biodiesel de soja e mamona.....	43
FIGURA 21 – Sistema montado para análise da corrosão à lamina de cobre.....	44
FIGURA 22 – Amostras antes e depois da imersão no biodiesel.....	44
FIGURA 23 – Curva da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.....	46
FIGURA 24 – Curva da estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona.....	46
FIGURA 25 – Curvas de tempo de estabilidade oxidativa para biodiesel de soja e de mamona.....	47

LISTA DE TABELAS E QUADROS

TABELA 1 – Relação das espécies, teor de óleo, demanda, meses de colheita e rendimento.....	21
QUADRO 1 – Porcentagem de matérias-primas utilizadas para produzir biodiesel por região.....	20
QUADRO 2 – Algumas propriedades físico-químicas do biodiesel de soja e mamona.....	30
QUADRO 3 – Especificações do biodiesel	32
QUADRO 4 – Valores de IA das amostras de biodiesel de soja e mamona.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

art. – artigo;

ASTM – American Society for Testing and Materials;

AGL – ácidos graxos livres;

B2 – 2% de biodiesel adicionado ao diesel;

B5 – 5% de biodiesel adicionado ao diesel;

B7 – 7% de biodiesel adicionado ao diesel;

CEIB – Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética;

EN - European Normalization;

FGA – Faculdade do Gama;

g – grama;

IRAM - Instituto Argentino de Normalização e Certificação;

kg – quilograma;

KOH – hidróxido de potássio;

mL – mililitro;

NTC - Norma Técnica da Colômbia

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 BIODIESEL	10
1.2 BIODIESEL NO MUNDO	10
1.3 BIODIESEL NO BRASIL	12
2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 CADEIA DE PRODUÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE BIODIESEL	16
3.2 MATÉRIAS PRIMAS	17
3.2.1 OLEAGINOSAS	20
3.2.1.1 ÓLEO DE SOJA	22
3.2.1.2 ÓLEO DE MAMONA	23
3.2.1.2 GORDURA ANIMAL	25
3.2.3 ÓLEOS IN NATURA	25
3.3 A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	26
3.4 ROTAS DE PRODUÇÃO	27
3.4.1 ROTA METÉLICA	28
3.4.2 ROTA ETÍLICA	28
4 ANÁLISE DA SOJA QUANTO ÀS ESPECIFICAÇÕES.....	29
5 ANÁLISE DA MAMONA QUANTO ÀS ESPECIFICAÇÕES	30
6 MÉTODOS E MATERIAIS	32
6.1 ESPECTROSCOPIA (INFRAVERMELHO)	33
6.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C	34
6.3 MASSA ESPECÍFICA	35
6.4 CORROSIVIDADE À LAMINA DE COBRE.....	36
6.5 ÍNDICE DE ACIDEZ	37
6.6 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO A 110°C	38
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
7.1 ESPECTROSCOPIA (INFRAVERMELHO)	39
7.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C	41
7.3 MASSA ESPECÍFICA	43
7.4 CORROSIVIDADE À LAMINA DE COBRE.....	43
7.5 ÍNDICE DE ACIDEZ	45
7.6 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO A 110°C	45
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	48
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1. INTRODUÇÃO

A utilização de óleos como matéria-prima para combustível é tratada com grande espaço no cenário energético atual, mas a busca por biocombustíveis que substituam o uso de combustíveis fósseis não é tão recente. No ano de 1900, Rudolph Diesel, engenheiro mecânico e inventor do motor a Diesel, apresentava, na Exposição Universal de Paris, um protótipo de um motor que tinha em seu acionamento o uso de óleo de amendoim. O motor não apenas funcionou normalmente com o óleo mencionado como se pôde comparar e perceber que a utilização tanto do óleo vegetal quanto do combustível fóssil resultou em um mesmo desempenho da máquina. Rudolph disse, posteriormente, que utilizou de outros óleos como o de mamona e gorduras animais e seus motores funcionaram bem (PLÁ *et al.*, 2003).

Apesar da descoberta e da empolgação de Rudolph, ele previu que nos anos seguintes o petróleo não seria substituído, mas que no futuro os óleos poderiam ser muito importantes.

De qualquer forma, eles (os experimentos) permitiram demonstrar que a energia dos motores poderá ser produzida com o calor do sol, que sempre estará disponível para fins agrícolas, mesmo quando todos os nossos estoques de combustíveis sólidos e líquidos estiverem exauridos. (KNOTHE *et al.*, 2006)

disse Rudolph Diesel em uma palestra ao *Institution of Mechanical Engineers* (Instituto dos Engenheiros Mecânicos da Grã-Bretanha) (KNOTHE *et al.*, 2006).

Embora o protótipo tenha funcionado normalmente com o uso do óleo orgânico, a abundância da oferta e o preço do petróleo eram bem mais atrativos, fazendo com que os derivados do petróleo não perdessem seu espaço, definindo, assim, outras utilizações para os óleos vegetais. Em um primeiro momento, Rudolph Diesel estava certo sobre o uso e desempenho do óleo orgânico, porém, posteriormente, seria perceptível que os óleos vegetais deixavam depósitos de carbono no motor, e com isso a manutenção deveria ser feita com mais frequência, deixando a máquina com um tempo mais curto de vida (KNOTHE *et al.*, 2006).

Na perspectiva do uso de combustíveis derivados de óleos, avanços consideráveis somente foram perceptíveis a partir do momento que se descobriu que a remoção da glicerina da molécula original do óleo vegetal gerava um combustível muito mais eficiente para os motores do tipo diesel.

1.1. BIODIESEL

O biodiesel é um combustível biodegradável composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa e produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, por um processo reacional chamado de transesterificação. O biodiesel é não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos, sendo considerado um combustível ecológico. Não é um derivado do petróleo, mas pode ser adicionado a ele, formando uma mistura. Não é poluente e o seu uso em um motor diesel convencional tem como resultado uma redução do monóxido de carbono quando comparado com a queima de diesel mineral, além de hidrocarbonetos não queimados (ANP, Resolução nº14, 2012).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em sua publicação sobre Legislação para Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural no ano de 1997, das definições técnicas, o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, Lei nº 11.097, 2005 art. 4 XXV).

No Brasil há diversos tipos de oleaginosas que podem servir de matéria-prima para a produção de biodiesel, a saber: mamona, dendê, canola, girassol, amendoim, soja e algodão. Já as matérias-primas de origem animal utilizadas na fabricação de biodiesel são: sebo bovino e gordura suína (CASTRO, 2012).

1.2. BIODIESEL NO MUNDO

Atualmente, os maiores países influentes no mercado mundial de produção de biodiesel são: Estados Unidos, Brasil, Alemanha e Argentina (MME, 2014). Os Estados Unidos, por sua vez, o maior consumidor de petróleo do mundo, está em busca de fontes de energia baratas, renováveis e menos poluentes e é, hoje, o maior produtor de biodiesel do mundo e também o maior mercado consumidor, como mostra a Figura 1 publicada no Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis do Ministério de Minas e Energia.

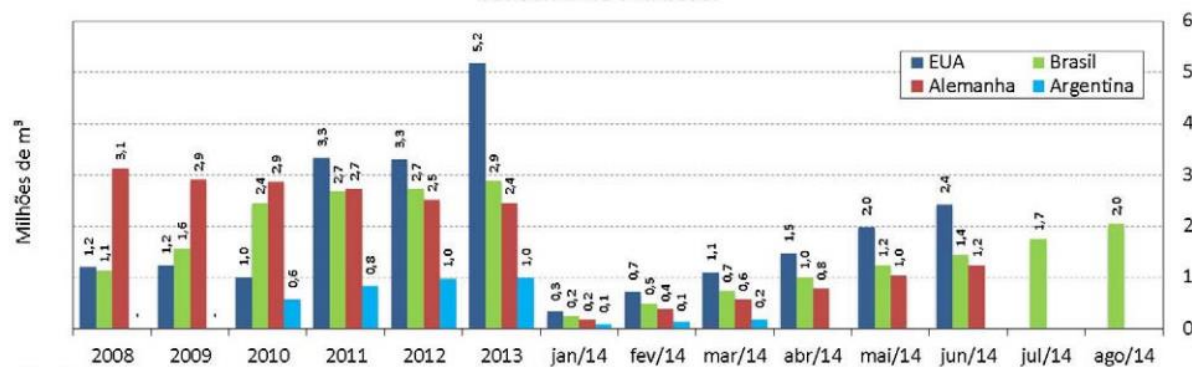


Figura 1: Maiores consumidores de biodiesel no mundo. (Fonte: Boletim mensal dos combustíveis renováveis (MME))

A soja, complementada com óleos de fritura residual, é a principal matéria-prima da produção de biodiesel nos EUA, sendo utilizada em ônibus urbanos, serviços postais e órgãos do governo. Os padrões de qualidade do biodiesel são determinados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), órgão estadunidense de normalização, indicada pela norma ASTM D-675 (AMORIM, 2005).

A Alemanha proporciona incentivos fiscais que tornam o biodiesel mais barato que o diesel convencional, que de maneira geral é demandado através de importações providas do Oriente Médio. De acordo com os dados atuais, a Alemanha é a maior consumidora e produtora de biodiesel na União Europeia e a terceira maior do mundo. A norma que regulariza as especificações do biodiesel é a EN 14214, estabelecida pela *European Normalization*. A Argentina, grande produtora de oleaginosas, é uma importante produtora de biodiesel e também grande exportadora. Depois da Alemanha, é a maior consumidora de biodiesel do mundo, com um total de aproximadamente 1 milhão de m³ consumidos no ano de 2012, dados retirados do boletim mensal dos combustíveis renováveis. O órgão que regulamenta o setor é o Instituto Argentino de Normalização e Certificação, cuja especificação para o biodiesel refere-se à norma IRAM 6515.

Assim como o Brasil, a Colômbia tem se inserido no setor por apresentar um forte mercado interno de biodiesel. A norma para os padrões do biodiesel na Colômbia é a NTC 5444.

Indonésia e Malásia têm um papel significativo no mercado por serem as maiores produtoras de biodiesel utilizando o óleo de palma, que é uma matéria-prima que vem ganhando espaço na produção de biodiesel pelo seu alto rendimento. Os rendimentos do óleo de soja são bastante inferiores quando comparados ao óleo de palma, tornando-o uma matéria-prima promissora para o setor. As especificações para o biodiesel na Indonésia são de acordo com a norma SNI 7431/2008, estabelecida pela *Indonesian National Standard*.

1.3. O BIODIESEL NO BRASIL

Pelo fato do Brasil apresentar grandes vantagens do ponto de vista ambiental e geográfico, aliando-se à busca por um maior potencial de produção de energias renováveis, atualmente o país é o segundo maior produtor mundial e o segundo maior mercado consumidor.

Com a crise do petróleo, o Brasil voltou-se para a utilização matérias-primas de origem renovável para produção de combustíveis. Diversas universidades se propuseram a pesquisar combustíveis oriundos de matéria-prima vegetal que fossem um substituto para o diesel. Em 1978, o Prof. Melvin Calvin, bioquímico estadunidense e vencedor do Nobel de Química de 1961, apresentou, em um seminário no Ceará, um trabalho voltado para determinadas plantas que produzem combustíveis, fazendo despertar o interesse da Universidade Federal do Ceará em realizar experimentos para produção de biodiesel através da reação de transesterificação (PARENTE, 2003).

Apesar de ser uma boa proposta, a montagem de um programa de produção de biodiesel era muito complexa, sem contar que a prioridade no momento era o desenvolvimento do Pro-Álcool, fazendo com que o programa de combustíveis alternativos não fosse implantado.

No Brasil, o diesel de petróleo é importado em alta proporção devido às limitações que o país se encontra em relação à sua capacidade de refino. O fortalecimento da independência energética do país poderia ser obtido se houvesse o aproveitamento dos óleos vegetais transesterificados.

Devido à grande demanda de proteínas que podem ser obtidas da soja, o Brasil vem investindo na matéria-prima com a finalidade de produção de rações para porcos e aves. No resultado dessa produção, os óleos resultantes passaram a ser consumidos ou exportados. Entretanto, o mercado mundial para óleos vegetais já se encontra muito concorrido com a expansão da canola na Europa, Índia, Canadá, China e Austrália, a soja na Argentina e Paraguai e o girassol na Europa Oriental. Com isso, a produção de biodiesel a partir dos óleos residuais seria uma oportunidade interessante para se investir.

O Brasil desenvolveu diversas pesquisas sobre o biodiesel durante quase 50 anos. Já no Governo do Presidente Luiz Inácio Lula da Silva, o Governo Federal definiu a produção, acertou as linhas de financiamento e organizou a base tecnológica, tudo isso por meio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Em 2003, através de decreto

presidencial, o governo definiu um Grupo de Trabalho Interministerial que teria como função apresentar pesquisas que mostrassem o quão viável era utilizar o biodiesel como fonte de energia alternativa.

O PNPB tinha como objetivo inicial introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, focando na inclusão social e desenvolvimento regional. Duas leis e alguns atos normativos foram criados nessa fase inicial. O PNPB é gerido pela Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB), pela Casa Civil da Presidência da República e pelo Ministério de Minas e Energia (MME).

Em dezembro de 2004, autorizava-se a mistura de biodiesel ao diesel fóssil. Em 2005, a Lei 11.097, dizia para incrementar a participação do biodiesel nas bases econômicas, sociais e ambientais na matriz energética brasileira, sendo que deveria ser fixado em 5% (B5), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição do biodiesel ao óleo diesel comercializado e teria um prazo de oito anos para aplicação dessa lei, sendo de três anos o período de utilização de um percentual mínimo de 2% (B2). A partir de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura de B100 ao óleo diesel foi de 2%, e entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3%. Ao final de dezembro de 2009, já se encontrava uma mistura de 4%. Em janeiro de 2010, esse percentual foi ampliado para o B5 pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) (ANP Resolução nº42/2004).

A produção do biocombustível no país era de 69 milhões de litros em 2006 e passou para 2,7 bilhões de litros em 2011. Esse salto colocou o país junto com a Alemanha e os Estados Unidos entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel no mundo.

Desde o surgimento do PNPB, o Brasil conseguiu produzir 8,3 bilhões de litros de biodiesel até o final do ano de 2011, reduzindo, consequentemente, as importações de diesel em valores que chegam a 5,3 bilhões de dólares. Ao final de 2011, 56 unidades estavam autorizadas a produzir e comercializar o biodiesel, com capacidade de produção de 6 bilhões de litros por ano, destacando a evolução da indústria de produção do combustível.

Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), a produção brasileira de biodiesel em 2012 foi maior que em 2011 em 46 mil m³, tendo o centro-oeste como principal região produtora. Em 2013, a produção de biodiesel foi 7,35% maior que em 2012, passando de 2,717 bilhões para 2,917 bilhões de litros produzidos de biodiesel, segundo dados obtidos pela ANP.

No Brasil, o comércio de biodiesel funciona por meio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) através da realização de leilões públicos. Tais leilões têm como objetivo fornecer suporte econômico à cadeia produtiva do biodiesel e atender as diretrizes do PNPB.

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Este trabalho tem como objetivo determinar características físico-químicas de amostras comerciais de biodiesel de soja e mamona e compará-las com as especificações da ANP. Para tal, foram estudados índice de acidez, análise por espectroscopia de IR, estabilidade oxidativa, corrosão à lâmina de cobre, massa específica e viscosidade cinemática.

Como todo combustível deve passar por um processo de fiscalização para atender padrões de qualidade, com o biodiesel não é diferente. O óleo de soja, por ser a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel, apresenta padrões aceitáveis que se enquadram nas especificações previstas pela ANP, sendo referência para o estudo.

Tendo em vista a importância da mamona e a dificuldade de inserção dessa matéria-prima no mercado de produção de biodiesel, por suas características físico-químicas, o presente trabalho apresenta resultados de misturas de frações dos biocombustíveis em questão, a fim de promover a adaptação do biodiesel de mamona, possibilitando a inclusão desta matéria-prima na matriz energética nacional, colaborando para o aumento da eficiência do agronegócio brasileiro.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. CADEIA DE PRODUÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DE BIODIESEL

De maneira mais específica, levando em consideração todo o processo de distribuição do biodiesel, podemos descrever este processo da seguinte maneira: inicialmente, nas plantações, os grãos são processados para se transformarem em óleo, o que acontece ainda na fase onde se trata apenas da cadeia agrícola de produção. Após a matéria-prima pronta para começar a produção do biodiesel, o serviço de transporte entra no processo, enviando a matéria-prima obtida para as usinas produtoras de biodiesel. Não apenas a matéria-prima é necessária para a obtenção de um produto final, uma vez que o produto somente é gerado após algumas reações e transformações com outras substâncias. Uma substância essencial para o processo de produção do biodiesel, por exemplo, é o álcool, que também faz parte do processo de distribuição. Subprodutos do processo de produção do biodiesel são gerados, como a glicerina, que é enviada para outras unidades que farão utilidade para o produto, mantendo assim a cadeia produtiva. Depois de produzido, o biodiesel puro (B100) deve ser então enviado para as refinarias ou para o distribuidor do produto, não podendo ocorrer uma negociação direta do produto gerado com os revendedores de biodiesel, uma vez que a mistura do biodiesel ao óleo diesel é feita no processo anterior à comercialização.

A logística de produção e distribuição do biodiesel passa por diversas etapas que variam desde produtores agrícolas até a comercialização do produto. Devido à ampla variedade de matérias-primas que são capazes de gerar o biodiesel esta cadeia torna-se muito diversificada (CANEPA, 2004). A Figura 2 apresenta, de forma simplificada, o processo de produção e distribuição do biodiesel:

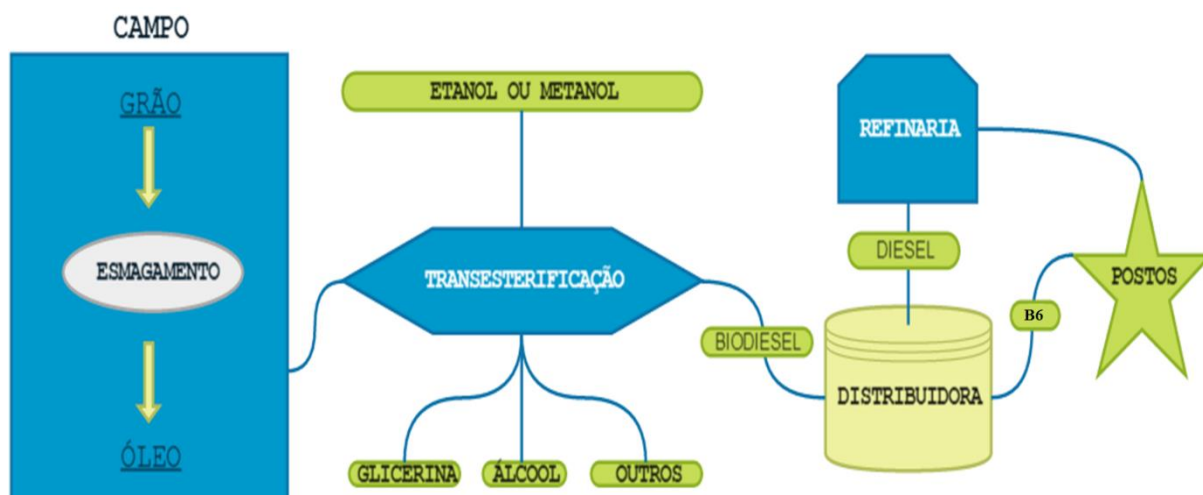


Figura 2: Cadeia de produção e distribuição do biodiesel. (Fonte: Autoria própria)

3.2. MATÉRIAS-PRIMAS

A produção de biodiesel pode acontecer através de diferentes tipos de matérias-primas, sejam elas óleos vegetais, gorduras de origem animal e até mesmo óleo residual de fritura. O Brasil se apresenta como um grande fornecedor de matérias-primas produtoras de biodiesel, por apresentar um clima propício e boa diversidade ecológica.

Ainda hoje quando tratamos sobre o biodiesel, a maior parte de sua produção dá-se pela utilização da soja, apesar de já existirem planos e instruções normativas que beneficiam a utilização de outras matérias-primas.

A seleção da matéria-prima é um quesito relacionado à questão econômica e à qualidade do produto conforme as especificações (ARAÚJO, 2005). O Brasil apresenta grande vantagem na produção do biodiesel, uma vez que a variedade de matérias-primas é abundante em todas as regiões. Nas demais regiões mundiais produtoras podemos citar a Europa, com a colza e os EUA, com a soja (SOUZA, 2010). A Figura 3 apresenta o potencial das matérias-primas brasileiras para a produção de biodiesel.

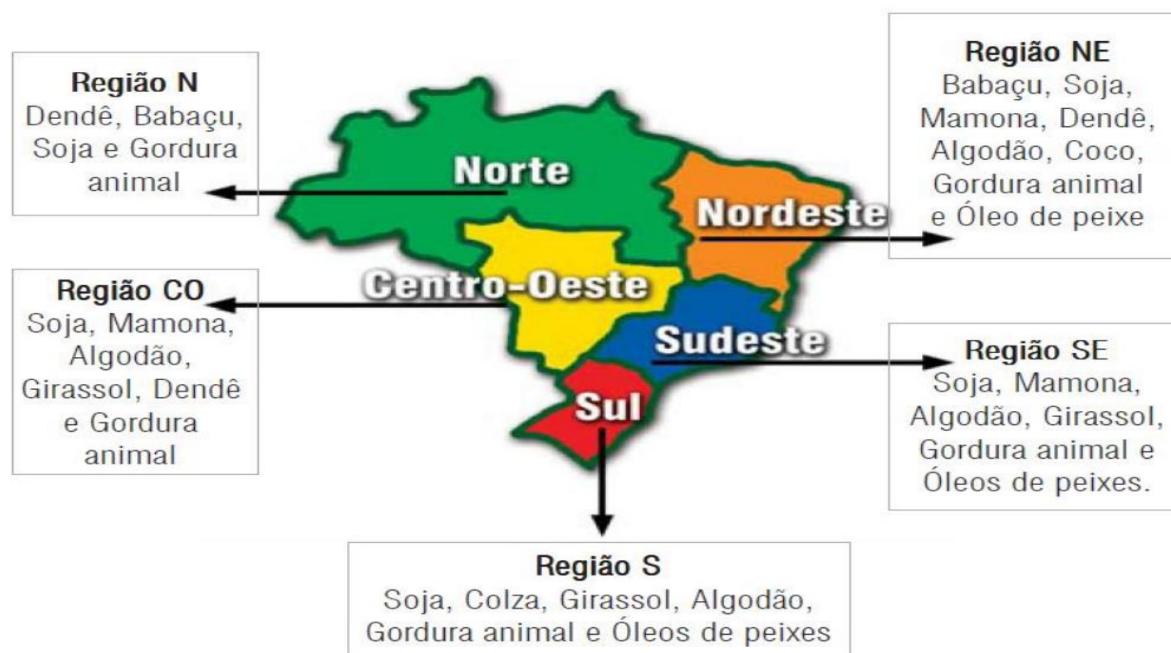


Figura 3: Potencial de matérias-primas por região. (Fonte: Souza, 2010)

O incentivo citado acima para a produção de matérias-primas para a geração de biodiesel que não sejam provindas da soja ainda é pequeno e vem sendo questionado pelos órgãos que negociam com o governo, como a Confederação Nacional dos Trabalhadores na Agricultura (Contag), que busca a completa isenção de impostos na compra destes produtos.

O abatimento de 100% dos impostos pode ser estabelecido quando a compra da matéria-prima for considerada uma aquisição de produto da agricultura. Entre outros benefícios promovidos pelo governo, podemos citar o seguro rural para culturas como mamona e girassol, garantia de preços mínimos e um adicional ao limite de financiamento para custear a produção de matérias-primas alternativas à soja, quando seu destino for produção de biodiesel.

Tais benefícios ainda não motivaram grande parte dos pequenos produtores a mudar sua linha de produção, pois a soja ainda se apresenta mais viável economicamente e do ponto de vista de produção, uma vez que grande parte das indústrias ainda utiliza o óleo de soja como matéria prima-principal na produção de biodiesel. A Figura 4 representa, a nível nacional, a porcentagem de matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.

Setembro / 2014

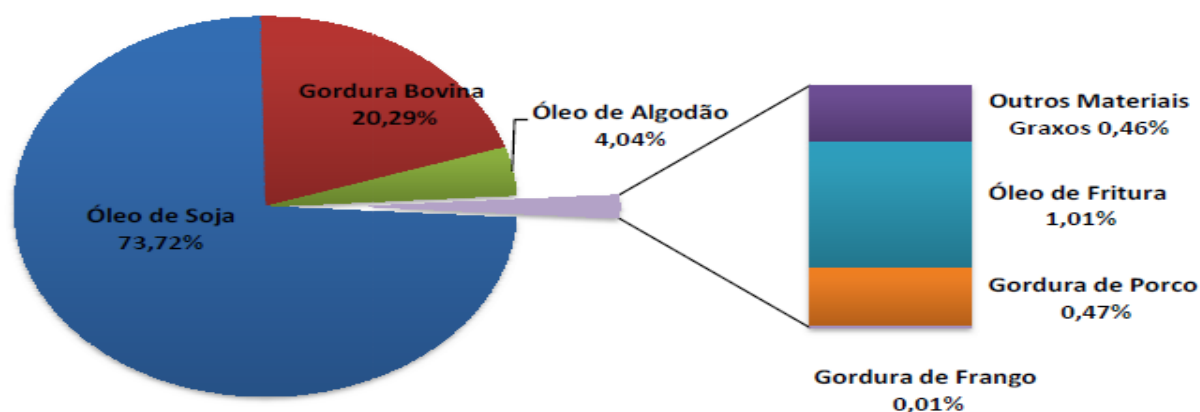


Figura 4: Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel. (Fonte: ANP, Boletim do mês de Setembro, 2014)

O óleo de soja, portanto, é o número um na produção de biodiesel, seguido de gordura bovina, totalizando cerca de 94% da produção. Este resultado pode ser explicado, principalmente, por motivos financeiros, segundo dados do Ministério de Minas e Energia (MME), de 2014.

A Figura 5 apresenta a evolução das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel, com destaque para o aumento da participação de gordura bovina no período analisado.

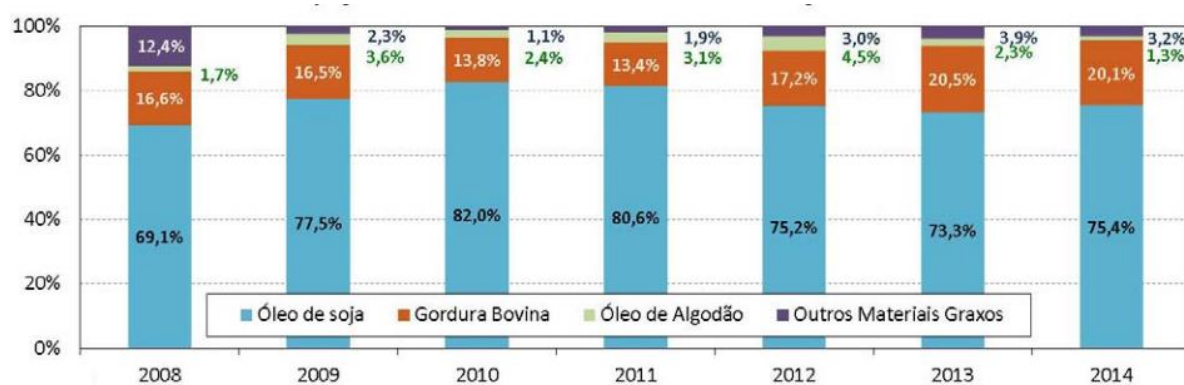


Figura 5: Evolução percentual da utilização de matérias-primas para produção de biodiesel. (Fonte: MME, 2014).

O Brasil, por ser um país com vasta área geográfica, apresenta diferentes climas e relevos, apresentando uma grande opção de matérias-primas para produção de biodiesel. O Quadro 1 exemplifica as principais matérias-primas por região geográfica, em ordem de participação na produção de biodiesel.

Quadro 1- Porcentagem de matérias-primas utilizadas para produzir biodiesel por região (Fonte: ANP (Setembro de 2014))

Matéria-Prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	86,56%	53,03%	82,10%	37,05%	77,37%
Gordura Bovina	10,82%	25,14%	11,75%	53,86%	20,87%
Óleo de Algodão		21,60%	4,20%	4,88%	
Outros Materiais Graxos	2,62%	0,23%	0,70%	0,99%	
Óleo de Fritura usado			1,20%	3,22%	0,58%
Gordura de Porco			0,02%		1,17%
Gordura de Frango			0,03%		0,01%
Óleo de Palma / Dendê					

A região centro-oeste é a que mais utiliza óleo de soja como matéria-prima para produzir biodiesel, totalizando cerca de 82% de sua produção. Nas demais regiões, apesar da concentração da matéria-prima estar sempre em óleo de soja e gordura bovina, apresentam certa equivalência de utilização.

O óleo de soja é a matéria-prima predominante na maioria das regiões brasileiras, menos no sudeste, que apresenta cerca de 54% da sua produção de biodiesel feita a partir de gordura bovina.

3.2.1. Oleaginosas

Dentro da amplitude de matérias-primas produtoras de biodiesel, as oleaginosas compõem a maior porcentagem no contexto brasileiro (MME, 2014). Entre elas, podemos citar as seguintes: abacate, canola, andiroba, babaçu, coco girassol, gergelim, linhaça, macaúba, buriti, nabo, pequi, algodão, amendoim, dendê, mamona, pinhão manso e soja. As condições do clima, tecnologias de cultivo e de processamento, qualidade da semente, entre outros, são fatores que afetam diretamente a produtividade e certamente interferem na qualidade final do biodiesel. É importante então saber as propriedades da matéria inicial, a fim de estabelecer um produto de qualidade.

Na produção de biodiesel são utilizados óleos vegetais ou gordura animal como matéria-prima. No Brasil há uma diversidade de oleaginosas promissoras para a produção do biocombustível, assim, algumas avaliações devem ser feitas para que seja realizado o uso da

melhor matéria-prima para cada situação, levando em conta alguns fatores como o teor de óleo, tempo de colheita durante um ano, rendimento da matéria-prima e a área necessária para cultivo (BRASIL, 2005).

A Tabela 1 apresenta uma análise de algumas matérias-primas de grande relevância no contexto apresentado.

Tabela 1: Relação das espécies, teor de óleo, demanda, meses de colheita e rendimento (Fonte: adaptado BRASIL, 2005; Anuário Brasileiro de Agroenergia, 2005)

<i>Espécie</i>	<i>Teor de Óleo (%)</i>	<i>Demanda de área média cultivada (ha) para produzir 10³ Ton de óleo</i>	<i>Meses de Colheita/ano</i>	<i>Rendimento (Ton óleo/ha)</i>
<i>Dendê/Palma</i>	22,0	200	12	3,0 a 6,0
<i>Pinhão manso</i>	50,0 a 52,0	550	12	1,0 a 6,0
<i>Babaçu</i>	66,0	8.900	12	0,1 a 0,3
<i>Girassol</i>	40,0 a 48,0	1.090	3	0,5 a 1,9
<i>Canola</i>	38,0 a 48,0	1.430	3	0,5 a 0,9
<i>Mamona</i>	45,0 a 50,0	1.400	3	0,5 a 0,9
<i>Amendoim</i>	40,0 a 43,0	1.420	3	0,6 a 0,8
<i>Soja</i>	18,0	2.850	3	0,2 a 0,4
<i>Algodão</i>	15,0	6.250	3	0,1 a 0,2

Pôde-se observar na Tabela 1 que, apesar do óleo de soja ser o mais utilizado na produção do biodiesel no Brasil, outras matérias-primas se mostram viáveis pelos seus aspectos agronômicos. A soja, por exemplo, não é a oleaginosa com maior teor de óleo, sendo apenas 18%, quando comparado com a canola e o girassol, com teores de até 48%. Porém, outros fatores devem ser considerados, como os industriais, econômicos, ambientais e sociais. Entre os fatores que influenciam a utilização da matéria-prima, um que deve ser levado em

consideração é o da agricultura familiar, uma vez que, em média, emprega-se um trabalhador familiar para dez hectares cultivados (AGUIAR, 2005).

Tendo em vista que, apesar do bom potencial de matérias-primas como a mamona e o dendê, estes produtos teriam que promover uma inclusão social e um desenvolvimento regional, além de estímulos fiscais, uma vez que tais culturas são mais cultivadas na região norte e nordeste do Brasil, o que prejudica a sua inserção no mercado. Segundo Dall'Agnol (2007) o Governo Federal considera estas duas matérias-primas como o carro chefe do PNPB, indicando que a mamona e o dendê precisam mais do que estímulos fiscais e discursos oficiais para serem adotadas pelos agricultores brasileiros.

3.2.1.1. Óleo de Soja

A soja é hoje considerada uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal no mundo. Algumas de suas características físico-químicas, estão ligadas diretamente com sua composição. O óleo de soja é composto basicamente por ácido oleico, um ácido carboxílico, que possui 18 carbonos em sua estrutura e uma dupla ligação que o caracteriza como um ácido graxo insaturado. Sua composição favorece a grande utilização do óleo de soja como matéria-prima para produção de biodiesel. A Figura 6 ilustra a estrutura molecular deste ácido, para facilitar o entendimento de algumas análises que serão abordadas neste trabalho.

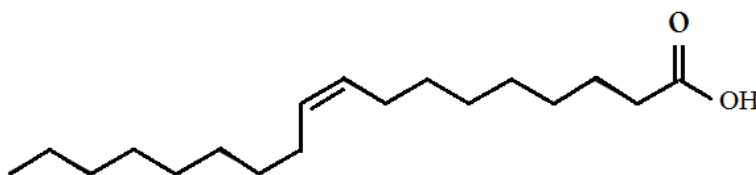


Figura 6: Estrutura molecular do ácido oleico. (Fonte: Autoria própria)

Além de boas características e seu grande potencial para a produção de biodiesel, a soja pode ser vastamente utilizada para alimentação humana e animal por muitos anos, sem demonstrar nenhum malefício aos consumidores ou ao meio ambiente (Portal do Biodiesel, 2006). Um problema para a soja é referente ao seu clima de origem temperado, porém, com a sua inserção no mercado, foi possível estabelecer modificações genéticas que são capazes de aumentar sua capacidade de produção em climas tropicais e subtropicais.

As condições ótimas para obtenção do máximo potencial produtivo são de necessidade de água variando de 450 mm a 800 mm por ano e temperaturas médias entre 20 °C a 30 °C. A soja tem melhor potencial de desenvolvimento em sistema de plantio direto, com solo corrigido de acordo com as necessidades nutricionais das cultivares utilizadas. (EMBRAPA SOJA, 2006).

O pesquisador da Embrapa Dall'Agnol (2007) afirma que o fato da soja ser a mais importante na produção de biodiesel pode ser compreendido pelos fatores apresentados separadamente abaixo:

Cadeia produtiva bem estruturada antes e depois de seu cultivo;

- ❖ Cadeia produtiva bem estruturada antes e depois de seu cultivo;
- ❖ Apresenta tecnologias modernas e eficientes para produção;
- ❖ Grande gama de pesquisas sobre a matéria-prima, o que assegura a solução de problemas que possam surgir em sua utilização;
- ❖ Seu cultivo é tradicional, garantindo a mesma eficiência para todo território brasileiro;
- ❖ Rápido retorno para investimento (ciclo trimestral);
- ❖ Pode ser armazenada durante longos períodos o que facilita a comercialização;
- ❖ É considerado um óleo barato quando comparado com os outros tipos de óleos vegetais;
- ❖ A soja pode ser utilizada para outros sentidos que não sejam a produção de biodiesel, como, por exemplo, o consumo humano e rações animais.

Além dos fatores considerados acima, um de grande relevância é que, a nível mundial, a soja se apresenta como uma grande *commodity* exportadora, uma vez que são poucos os países produtores desta matéria-prima (EUA, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai). O fato de serem poucos os países exportadores (os mesmos citados anteriormente com exceção de China e Índia) resulta em preços constantes e compensatórios para o mercado.

3.2.1.2. Óleo de Mamona

O nordeste brasileiro é o carro chefe na produção de mamona, tendo a Bahia como a maior produtora. Houve grande mobilização do governo para providenciar incentivos para tornar o óleo da mamona uma fonte importante de biodiesel como, por exemplo, a inclusão desta matéria-prima na agricultura familiar. Apesar deste esforço, a mamona ainda não se inseriu de forma relevante no mercado. Devido à falta de matéria-prima, o funcionamento de

muitas usinas que operam com mamona foram prejudicadas. Apesar da vantagem da mamona apresentar elevado teor de óleo, sua viscosidade e seu alto custo ainda limitam sua participação no mercado. “Não fazemos biodiesel com mamona, pois ainda apresenta elevado custo” afirmou o diretor de produção da empresa Serrote Redondo, Evânio Oliveira (Dall'Agnol, 2007).

Entre outros fatores que tornam a mamona uma matéria-prima ainda inviável para produção, segundo Dall'Agnol (2007) são:

- ❖ Cadeia produtiva ainda em formação, a tornando deficiente;
- ❖ Baixa produtividade até mesmo em sua principal região produtora;
- ❖ A necessidade de mão de obra na colheita torna seu custo de produção elevado, além da mão de obra ser escassa ainda em estabelecimentos familiares;
- ❖ Apesar de ser fator importante para a indústria de lubrificantes, sua elevada densidade e viscosidade é um problema para a produção de biodiesel;
- ❖ Como a estrutura de produção é problemática, o produtor se vê obrigado a utilizar grãos de baixa qualidade;
- ❖ Retorno tardio de investimento, uma vez que seu ciclo produtivo é longo.

Diferente do óleo de soja, o óleo de mamona tem em sua maior parte a presença do ácido ricinoléico, que se difere do ácido oleico por apresentar uma hidroxila no décimo segundo carbono. Esta característica influencia diretamente na elevada viscosidade do óleo de mamona e por consequência no biodiesel produzido por esta matéria prima, como será abordado nos resultados deste trabalho. A Figura 7 ilustra a estrutura molecular do ácido ricinoléico, visando facilitar o entendimento de algumas análises propostas.

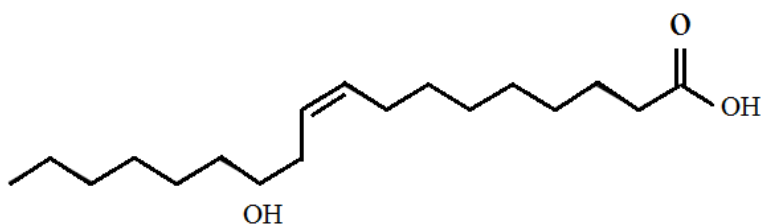


Figura 7: Estrutura molecular do ácido ricinoléico.(Fonte: Autoria própria.)

3.2.2. Gordura animal

Apesar da grande maioria de matérias-primas para produção de biodiesel provir de oleaginosas, as gorduras animais como o sebo bovino, a banha suína, óleos de peixes, óleos de mocotó, entre outros também devem ser destacadas.

O sebo bovino ganha destaque como segunda matéria-prima mais utilizada na produção do biodiesel brasileiro, atrás somente do óleo de soja, segundo dados da ANP.

O biodiesel produzido por gordura animal possui inúmeras vantagens se comparado ao produzido por óleo de soja, como o número de cetano, estabilidade e ponto de fulgor, segundo a indústria alimentícia José Batista Sobrinho (JBS). A maior preocupação da JBS era o ponto de entupimento do filtro a frio, pois o sebo animal é encontrado, geralmente, na fase sólida e para a produção do biodiesel, o óleo deve estar presente como líquido, porém essa preocupação já foi contornada com a mistura do sebo a óleos líquidos.

O termo óleo *in natura* é usado para descrever os óleos de origem vegetal ou animal, de congelamento e os gastos com aquecimento da matéria-prima.

3.2.3. Óleos *in natura*

São óleos que se apresentam em seu estado natural, ou seja, sem sofrer nenhuma reação química de transformação. Como visto, o biodiesel é um combustível que pode ser utilizado sem a necessidade de grandes adaptações em motores ciclo diesel (ignição por compressão). Porém, existem motores adaptados que operam com os óleos vegetais puros, uma vez que tratados termicamente.

Segundo a empresa METALSINTER, a utilização de óleos *in natura* em motores ciclo diesel não é o ideal para o seu funcionamento, entre outros fatores pela sua elevada viscosidade, não pulverizando bem os bicos, podendo resultar em sérios problemas para o motor. A Figura 8 ilustra o motor MWM, após ser utilizado óleo de girassol puro como biocombustível durante 60 horas.



Figura 8: Motor MWM após funcionamento com óleo in natura por período de 60 horas. (Fonte: METALSINTER, 2011)

O óleo vegetal para ser utilizado em motores, com segurança e qualidade padronizada, por ser um triglicerídeo, deve reagir com um álcool, através de uma reação chamada de transesterificação, apresentada abaixo, onde obtemos como principal produto o biodiesel.

3.3. A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O biodiesel, tecnicamente definido como um éster alquil de ácidos graxos é obtido através da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal (Figura 9).

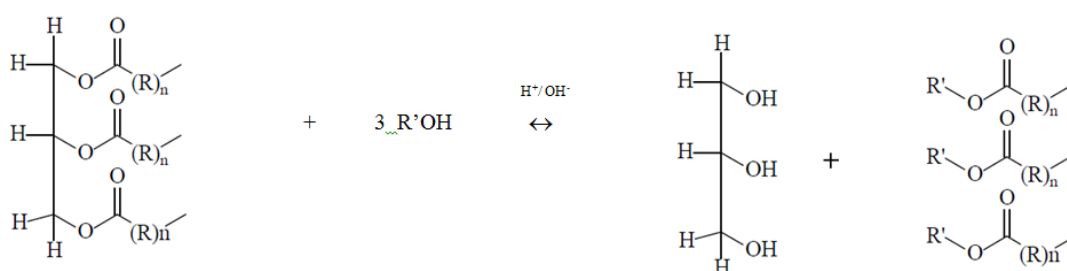


Figura 9: Reação de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais onde R_n representa cadeia de átomos de carbono de tamanho n. (Fonte: Autoria própria)

No processo de transesterificação, o mais difundido no Brasil e no mundo, o óleo vegetal reage com um álcool (na proporção de nove partes de óleo ou gordura para uma parte de álcool, proporção essa acima dos valores estequiométricos, devido ao caráter reversível da reação), estimulado pela presença de um catalisador para produzir ésteres correspondentes ao álcool utilizado. O metanol e o etanol são os álcoois mais utilizados na reação, sendo a

utilização de metanol na reação de transesterificação, geralmente preferidas por razões econômicas e relacionadas ao processo. A viscosidade cinemática é a maior razão para que tais óleos e gorduras sejam convertidos em alquil ésteres, pois altos valores de viscosidade podem ocasionar em depósitos de carbono no motor (LÔBO *et al.*, 2009).

O processo de produção de biodiesel consiste na reação de um triglicerídeo (Óleo ou Gordura) com um álcool de cadeia curta (Metanol ou Etanol) na presença de catalisador ácido ou alcalino produzindo glicerol e uma mistura de ésteres (Biodiesel) (CORRÊA, 2012), como mostra a Figura 10.

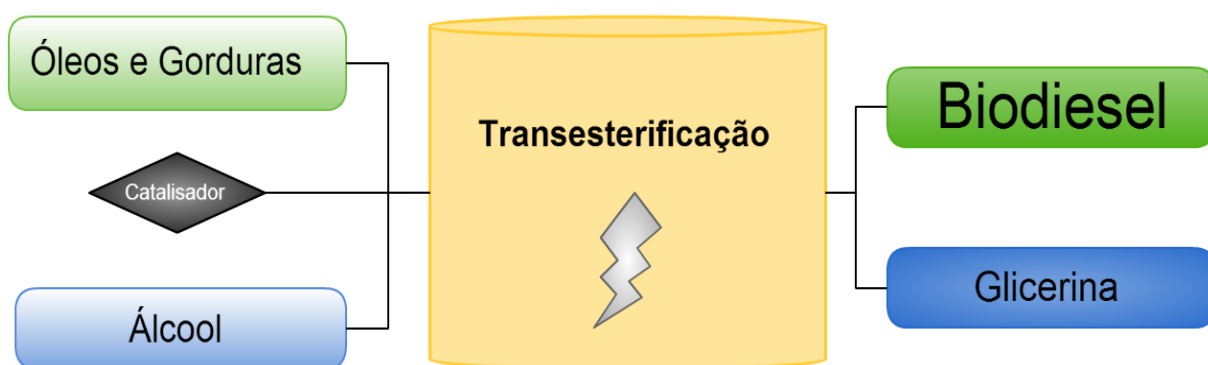


Figura 10: Etapas principais na produção do Biodiesel. (Fonte: Autoria própria)

No processo de produção do biodiesel, a glicerina gerada na reação de transesterificação é obtida como subproduto da produção do biodiesel e pode ser utilizada para outros fins industriais, como tintas, adesivos, têxteis e produtos farmacêuticos.

3.4. ROTAS DE PRODUÇÃO

Como dito anteriormente, os álcoois mais utilizados nos principais países produtores de biodiesel, na reação de transesterificação são o metanol e o etanol, que representam as rotas metílicas e etílicas da produção de biodiesel, respectivamente. Mas dados do portal BiodieselBR afirmam que de 99 fábricas cadastradas, apenas três informam que utilizam rota etílica na produção de biodiesel.

O metanol é um composto químico, inflamável e pode ser obtido através da madeira por um processo de destilação seca, processamento da cana-de-açúcar ou mais comumente por meio de fontes fósseis, por gás de síntese ou partir do metano (KNOTHE, 2006). O metanol já foi utilizado como combustível no Brasil, porém foi extinto devido sua alta toxicidade e ação

corrosiva. O Brasil, por não ser autossuficiente, importa o metanol, o que é uma desvantagem em sua utilização.

O etanol é um composto orgânico líquido, incolor, inflamável e tóxico. Por não ser encontrado puro na natureza, ele é produzido a partir da extração do álcool de algumas outras substâncias. Essa extração ocorre por meio da fermentação das moléculas de açúcar encontradas na cana-de-açúcar, milho, beterraba, batata, trigo ou mandioca ou por meio de reações químicas controladas em laboratório (hidratação do etileno ou redução do acetaldeído). O Brasil tem grande vantagem na obtenção do etanol visto que a cana-de-açúcar é entre as matérias primas citadas, a mais simples e produtiva.

3.4.1. Rota metílica

A rota metílica é a dominante na produção de biodiesel brasileira, entre os motivos mais importantes, segundo Innocentini (2007) pode-se citar:

- Consumo 45% inferior ao etanol anidro;
- Preço menor no mercado, quando comparado ao etanol;
- Tempo de reação é menor, ou seja, é mais reativo que o etanol;
- Para uma mesma produtividade, os equipamentos da rota metílica são 75% menor que os equipamentos da rota etílica.

As desvantagens da utilização do metanol na produção de biodiesel se resumem à sua alta toxicidade, tornando-o mais volátil e perigoso para a produção. “Embora o PNPB tenha sido concebido para utilizar o etanol, isso não ocorreu por uma série de razões. A mais importante é que o metanol é mais barato do que o etanol”, argumenta o diretor-presidente da Copenor, João Bezerra (INNOCENTINI, 2007).

3.4.2. Rota etílica

O etanol apesar de ainda não ser muito utilizado, apresenta algumas vantagens em relação ao metanol, dentre elas, por não ser tóxico, ser biodegradável e por ser produzido a partir de fontes renováveis de energia. Lembrando que o Brasil é um grande produtor de etanol no mundo, sendo autossuficiente a sua produção. Porém, segundo Gazzoni (2011), pelas vantagens que o metanol apresenta, investimentos já foram realizados para produzir a partir dele. “A capacidade produtiva que já temos pode atender o mercado por bastante tempo, mesmo que haja novos aumentos de mistura” (GAZZONI, 2011). O que pode induzir a pensar que o metanol deve continuar dominando o mercado por muito tempo.

4. ANÁLISE DO BIODIESEL DE SOJA QUANTO ÀS ESPECIFICAÇÕES

A soja hoje é a matéria-prima brasileira mais utilizada para produção de biodiesel, embora seu teor de óleo seja inferior a outras oleaginosas, que necessitam de mais pesquisas, o que não desperta muito interesse para a maioria das empresas neste momento. Do ponto de vista do custo de produção, a soja não é a matéria-prima mais atrativa para o mercado, entretanto, a escala de produção e sua estrutura (cadeia produtiva) incentivam sua utilização.

Sabe-se que fator importante para a escolha da matéria prima está relacionada a suas características, que interferem diretamente na qualidade do combustível. Neste contexto, deve-se buscar o aprimoramento das especificações do biodiesel, efetuando o controle de qualidade do biocombustível, a fim de que se possa assegurar melhor o desempenho no motor (FERRARI *et al.*, 2005).

O óleo de soja é composto basicamente por ácidos linoléicos (54,5%) e oléicos (22,3%) que são os ácidos graxos poli-insaturados e monoinsaturados, respectivamente. Este óleo apresenta grande potencial para produzir biodiesel, tanto pelas suas propriedades físico químicas, quanto pela abundancia dessa matéria-prima na natureza (ANDERSON, *et al.*, 2010).

No quesito das especificações propostas dela ANP, o biodiesel feito a partir do óleo de soja se enquadra nos padrões brasileiros, porém como as normas europeias são mais rígidas quanto aos padrões de qualidade, o índice de iodo presente no biodiesel feito da soja surge como um problema. Vale ressaltar que o índice de iodo está diretamente ligado a presença de ácidos linoleicos, presente na soja.

Para o pesquisador Antonio Bonomi,

É por isso que eles exigem a mistura do biodiesel de soja com outro, que seja produzido a partir de uma matéria-prima diferente, palmáceas por exemplo, com menor índice de iodo. Para atender à especificação brasileira, ao biodiesel de soja deve ser adicionado um aditivo anti-oxidante, para que o produto atenda ao limite de seis horas para a estabilidade à oxidação. Entretanto, para ser exportado para a Europa, apenas a adição do aditivo anti-oxidante é algo que não alterará o índice de iodo. (BONOMI in PORTAL BIODIESELBR, s/d)

Do ponto de vista que a soja apresenta uma boa cadeia e estrutura produtiva, a tendência é que a soja continue sendo carro-chefe da produção do biodiesel brasileiro e, do ponto de vista comercial, a soja, por competir com o mercado alimentício, não garante suprir totalmente o mercado de biodiesel, fazendo-se necessária a utilização de matérias-primas alternativas.

5. ANÁLISE DO BIODIESEL DE MAMONA QUANTO ÀS ESPECIFICAÇÕES

Apesar de a mamona não estar inserida como uma grande produtora de biodiesel no mercado atual ela é uma das oleaginosas inseridas nos programas federais e estaduais de incentivo para produção de biodiesel.

A mamona (*Ricinus communis L.*) apresenta cerca de 90% de ácido ricinoléico em sua composição, tornando o biodiesel produzido a partir dela, um dos mais viscosos, prejudicando sua utilização como biocombustível (TABILE, 2009).

A densidade do óleo vegetal está diretamente ligada a velocidade com que o fluido irá se descolar dentro do motor, ou seja, o óleo da mamona pode diminuir a velocidade com que o fluido se movimenta devido a sua elevada densidade (SILVA, 2010). Liv Soares Severino, engenheiro-agrônomo da Embrapa Algodão, afirma que os padrões estabelecidos pela ANP não excluem o biodiesel feito da mamona do mercado, apesar de que não se pode utilizar o biodiesel feito 100% desta matéria-prima (SOUZA, 2010). Como podemos observar no Quadro 2, as propriedades físico-químicas da mamona, quando comparados as da soja e as especificações do biodiesel, não apresentam valores adequados para produção direta do biocombustível.

Quadro 2: Algumas propriedades físico-químicas do biodiesel de soja e mamona (Fonte: adaptado SILVA, 2010)

Propriedades	B100 Soja	B100 Mamona	Limites*
Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹)	0,2	0,9	≤ 0,5
Massa Específica (kg m ⁻³)	882,0	920,0	850 - 900
Viscosidade Cinemática 40 °C (mm ² s ⁻¹)	4,60	13,0	3,0 – 6,0

*resolução ANP n 7/2008

Embora a viscosidade do biodiesel proveniente da mamona estar fora dos limites propostos pela ANP, a mamona ainda pode ser viável para a produção de biodiesel quando acrescentado em misturas com até 40% e volume, o que agrega propriedades positivas, como por exemplo, o percentual de iodo e redução do ponto de congelamento e, ainda, sua viscosidade cinemática para que assim possa coloca-la dentro das especificações propostas pela ANP (TABILE, 2009).

Além da capacidade de adaptar-se aos padrões, a mamona apresenta boa qualidade de óleo, como a utilização da torta (farelo, subproduto da mamona) como fertilizante e seu elevado teor de óleo, cerca de 45%, como observado na Tabela 1. A utilização da mamona também agrega valor social no quesito de soluções energéticas, por incentivar a agricultura

familiar e reduzir o consumo de derivados do petróleo, minimizando os efeitos nocivos ao meio ambiente.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Os focos principais para a necessidade do estabelecimento de padrões do biodiesel são: a certificação de que o combustível apresenta boa qualidade sob quaisquer circunstâncias, preservação do meio ambiente, devido ao fato de ser um biocombustível, e a garantia de um bom funcionamento em motores.

O Quadro 3 fornece especificações referentes aos padrões de qualidade do biodiesel analisados no presente trabalho, produzido no Brasil, publicada pela resolução da ANP nº 14/2012, em atual vigência.

Quadro 3: Especificações do biodiesel (Fonte: ANP, 2014)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

As características consideradas a seguir podem ser avaliadas de diferentes formas, tanto ao tipo de matéria-prima empregada no processo de produção e seu comportamento químico durante este processo, quanto à finalidade para a utilização do biocombustível. Para um melhor entendimento dos padrões e qual a sua relevância para as aplicações do biodiesel, o presente trabalho propõe análises das características e padrões presentes nas normas e análises referentes à espectroscopia na região do infravermelho.

6.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A técnica de espectroscopia trata do estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, radiação essa que pode ser observada em distintas regiões de energia correspondentes a diferentes técnicas espectroscópicas. A região da radiação de infravermelho corresponde ao espectro eletromagnético situado entre a região visível e micro-ondas com maior utilização para interpretação de compostos orgânicos na região situada entre os números de onda 4000 e 400 cm^{-1} . O processo consiste em captar a vibração das ligações das substâncias através de seus diferentes níveis de energia, permitindo assim, a identificação do composto analisado.

Para análise das amostras de biodiesel foi utilizado o equipamento *Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer* com a técnica de reflectância total atenuada (ATR) que caracteriza substâncias no infravermelho médio. Trata-se de uma técnica segura para estudos quantitativos envolvendo soluções líquidas onde o acessório de ATR mede as mudanças que acontecem no feixe de infravermelho que sofre reflexão interna total ao entrar em contato com a amostra. Para tal, adotou-se procedimento padrão de amostragem em acessório (célula de seleneto de zinco (ZnSe) e caminho óptico 0,10 mm), com realização de background e limpeza da célula com solvente propanona (Vetec PA) a cada nova amostragem. Os espectros obtidos de absorbância *versus* número de onda se concentraram entre 4000 a 500 cm^{-1} . O software utilizado para realizar a leitura dos dados foi o OMNIC. O procedimento realizado baseou-se em três etapas: a lavagem prévia da célula de seleneto de zinco, seguida da leitura do branco com água destilada e posteriormente a aplicação das amostras para análise. A Figura 11 ilustra o equipamento utilizado nas medidas experimentais.



Figura 11: Espetrômetro *Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer*, com destaque para o sistema de reflectância total atenuada (célula de ATR).

6.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C

A viscosidade é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido, ou seja, o tempo para um volume fixo de uma amostra líquida fluir, sob efeito da gravidade, por meio do capilar de vidro de um viscosímetro calibrado em temperatura fixa e controlada (AQUINO, 2012).

A viscosidade cinemática do biodiesel influencia no processo de queima na câmara de combustão do motor. Se o seu valor for baixo, perdas por vazamento na bomba de injeção de combustível podem ser obtidas, ocasionando uma diminuição da potência do motor. Já um valor alto desta especificação pode provocar o aumento da pressão de pico de injeção em altas temperaturas em sistemas sem regulagem de pressão, que é o caso do biodiesel (BARBOSA, 2008).

Para a realização do procedimento de análise da viscosidade cinemática, utilizou-se do equipamento multiviscosímetro WALTER HERZOG, ilustrado na Figura 12, seguindo o procedimento proposto pela norma NBR 10441.



Figura 12: Multiviscosímetro WALTER HERZOG .

Esta Norma descreve um procedimento específico para a determinação da viscosidade cinemática, onde é realizada a medição do tempo de escoamento de um determinado volume de líquido que flui sob a ação da força de gravidade, através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado (ABNT catálogo, 2014).

6.3 MASSA ESPECÍFICA

A massa específica ou densidade varia dependendo da matéria-prima utilizada na produção do biocombustível. Tal parâmetro é observado no biodiesel e possui um valor maior que no diesel mineral, exercendo efeito diretamente no desempenho do motor (FOLQUENIN, 2008).

O motor é projetado para operar com uma faixa de densidade. Com a variação na massa específica, ocorre, também, uma variação na massa de combustível injetada no motor, o que impossibilita obter uma mistura de ar/combustível, aumentando a emissão de hidrocarbonetos, monóxidos de carbono, dentre outros poluentes. Pequenos valores de massa específica diminuem o desempenho do motor, levando a uma perda de potência do motor e a um aumento do consumo de combustível. Já com valores altos de densidade, um aumento de emissões de materiais particulados é observado (SZ PURIFICADORES, 2012).

O método utilizado neste trabalho para análise da massa específica seguiu os padrões propostos pela norma NBR 14065, através do densímetro digital RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL, ilustrado na Figura 13.



Figura 13: Densímetro digital RUDOLPH RESEARCH ANALYTICAL.

Esta Norma estabelece o ensaio para determinação da massa específica, da densidade e °API (grau API: American Petroleum Institute) de destilados de petróleo e óleos viscosos que podem ser manuseados normalmente como líquidos a temperaturas de ensaio, usando equipamento de injeção de amostra manual ou automática (ABNT catálogo, 2013).

6.4 CORROSIVIDADE À LÂMINA DE COBRE

A corrosividade do biodiesel também depende da sua matéria-prima em decorrência das suas composições químicas levarem à formação de graus distintos de corrosividade. Tal parâmetro foi criado e estabelecido com a finalidade de determinar o potencial de corrosão que o combustível pode apresentar em peças metálicas do motor (TAVARES, 2008).

Esta análise apresenta certa dificuldade na leitura dos resultados, pelo fato de ser obtido através da imersão do biodiesel em uma lâmina de cobre, que facilita a identificação de produtos da decomposição de derivados do enxofre, porém, o biodiesel apresenta um teor de enxofre muito baixo, dificultando a coleta desses dados (TAVARES, 2008).

A norma NBR 14359/2013 estabelece o método para determinação da corrosividade à lamina de cobre em gasolina de aviação, combustível para turbina de aviação, gasolina automotiva, gasolina natural, querosene, óleo diesel, óleo combustível destilado, óleos lubrificantes, biodiesel, solventes de limpeza ou outros hidrocarbonetos. (ABNT catálogo, 2013).

O método consiste na imersão de uma lâmina de cobre polida em um volume de amostra especificado e aquecida durante 3 horas à uma temperatura de 50° C. Após o tempo determinado, a lâmina é retirada da solução e comparada com os padrões ASTM de corrosão através de um referencial, ilustrado na Figura 14.



Figura 14 - Referencial padrão para análise de corrosão ao cobre.

6.5 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez (IA) representa a massa (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar ácidos graxos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. Trata-se de um parâmetro importante que indica a quantidade de catalisador necessário para neutralizar ácidos graxos livres presentes no óleo utilizado para produção de biodiesel, sinalizando portanto, o seu estado de conservação. Seu monitoramento é de grande importância, por exemplo durante a estocagem, pois a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água, o que pode levar à formação de sabão, depósitos e corrosão do motor (LÔBO, 2009).

O procedimento experimental para determinação desse parâmetro foi realizado através de titulação volumétrica com solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 mol L⁻¹ (Vetec PA) previamente padronizada com solução aquosa de biftalato de potássio (C₈H₅O₄K) (Vetec PA). Uma vez realizada a padronização partiu-se para a titulação das amostras de biodiesel. Em balança analítica, foram pesados aproximadamente 10 gramas de biodiesel em erlenmeyer de 250 mL anotando-se o valor exato. Em seguida a amostra de biodiesel foi diluída em 50 mL de solução de éter etílico – etanol (1:1) (Ecibra PA e Vetec PA 95% respectivamente) com 4 gotas de indicador fenolftaleína e titulada com a solução de KOH sob agitação magnética constante até viragem do indicador de incolor para tonalidade rósea (ASTM D-664). Realizou-se também o procedimento de determinação do branco, partindo-se de 50 mL de solução de éter etílico – etanol (1:1) com 4 gotas de indicador fenolftaleína e titulada com solução de KOH. As amostragens foram realizadas em triplicata e o cálculo do índice de acidez foi determinado através da Equação 1:

$$IA = \frac{V \times N \times 56,1}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde: IA= mg KOH/ g

V= volume gasto de titulante (mL);

N= normalidade da solução titulante (mmol mL⁻¹);

m= massa da amostra (g).

6.6 ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO A 110°C

A análise da estabilidade oxidativa é de fundamental importância para obter o controle de qualidade de um óleo, principalmente no que diz respeito a seu armazenamento (GALVÃO, 2007). Ela é vista como a resistência de um óleo à oxidação sob algumas condições definidas e é expressa como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente. A ANP padroniza que à temperatura de 110° C, o biodiesel deve resistir durante 6 horas. (VENTURA *et al.* 2010).

Um óleo com percentual alto de cadeias insaturadas apresenta baixa estabilidade oxidativa, deixando a molécula suscetível à degradação e formando depósitos e entupimento do sistema de injeção do motor (LÔBO, 2009).

Este parâmetro depende da composição do produto, ou seja, com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes e a posição das duplas ligações na cadeia carbônica e tem como função determinar a estabilidade na armazenagem e distribuição. Pode implicar na degradação do biodiesel, podendo ser evitado com a aditivação natural ou sintética (ARAÚJO, 2005).

O método padrão para determinação da estabilidade oxidativa utiliza equipamentos automáticos, sendo os mais conhecidos o Rancimat e o OSI. O grande inconveniente na determinação da estabilidade oxidativa utilizando esses métodos está no longo tempo necessário para análise.

Para a obtenção de resultados da estabilidade oxidativa, utilizou-se do método Rancimat através do equipamento da marca Metrohm, como mostra a Figura 15, e seguindo a Norma EN 14112.



Figura 15: Equipamento da marca Metrohm destinado à obtenção da estabilidade oxidativa da amostra.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados neste tópico resultados referentes às análises instrumentais de espectroscopia na região do infravermelho, para o biodiesel da soja e da mamona, bem como da mistura de 50% e mamona em 50% de soja. Também foram realizadas análises físico-químicas de diferentes misturas de biodiesel de mamona em biodiesel de soja, como para a viscosidade. Outros testes foram feitos para o índice de acidez, corrosividade à lâmina de cobre e estabilidade oxidativa. Serão também abordadas referências conhecidas na literatura que apresentam resultados destas análises a título de comparação e confirmação da efetividade dos resultados obtidos.

Os biodieseis analisados proveniente da soja (LIOVAC 3218) e mamona (LIOVAC 3217) foram produzidos em 09/10/2008. Para serem analisadas, as amostras de biodiesel foram previamente homogeneizadas em seus respectivos galões de armazenamento e posteriormente transferidas para recipientes de Almotolia em PE (500mL).

7.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises para espectroscopia foram comparadas com ALISKE (2010) que apresenta resultados de infravermelho para diferentes amostras de biodiesel produzidas por rota metílica e etílica.

A Figura 16 apresenta bandas de absorção que se associam aos modos vibracionais característicos dos grupos funcionais do biodiesel. Na região 2923 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} observa-se vibrações atribuídas às ligações C–H, que identificam a presença de hidrocarbonetos na amostra. A absorção correspondente à região de 1741 cm^{-1} é própria de ésteres alifáticos saturados, identificados pela deformação axial da ligação C=O do grupo carbonila. A absorção de 1169 cm^{-1} pode ser entendida como deformação resultante da presença de ligações C–O.

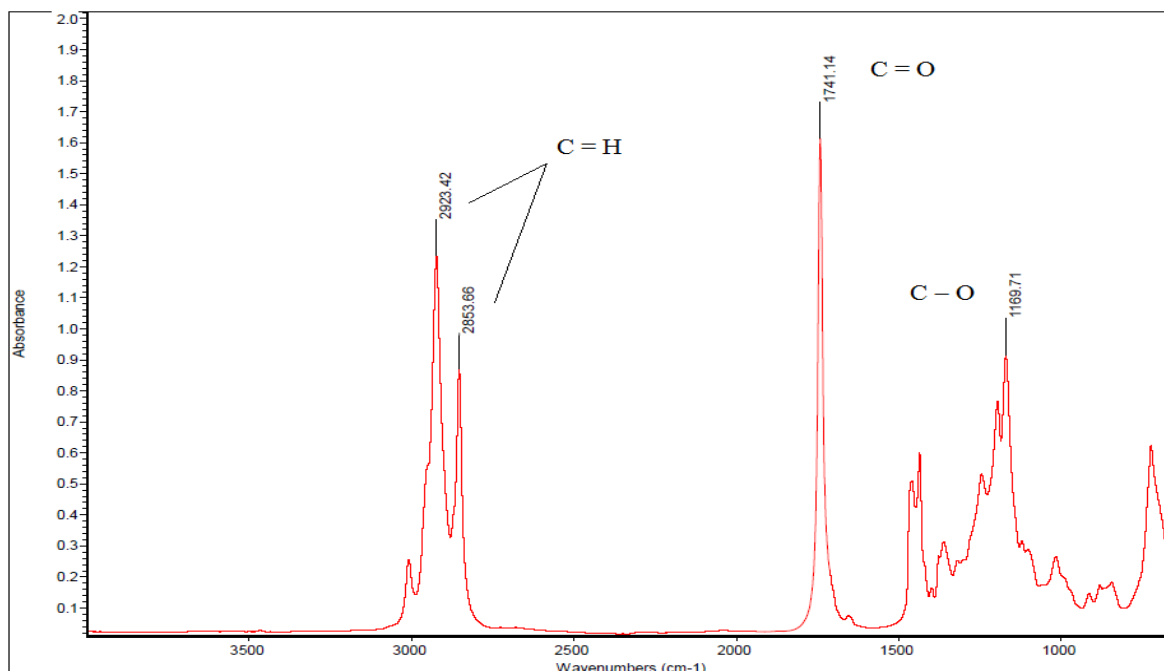


Figura 16 - Resultados da espectroscopia para o biodiesel de soja

A Figura 17 apresenta o espectro para o biodiesel de mamona. Nela é possível observar uma semelhança com os resultados encontrados para o biodiesel de soja (Figura 16). Os grupos funcionais identificados no biodiesel de soja foram observados no biodiesel da mamona. O que difere entre ambos é o grupo funcional hidroxila, identificado no biodiesel da mamona na região de absorção de aproximadamente 3400 cm⁻¹. A identificação deste grupo funcional é explicada devido a forte presença na mamona do ácido ricinoléico, que difere do ácido oleico por ter uma hidroxila no decimo segundo carbono a partir do grupo carbonila.

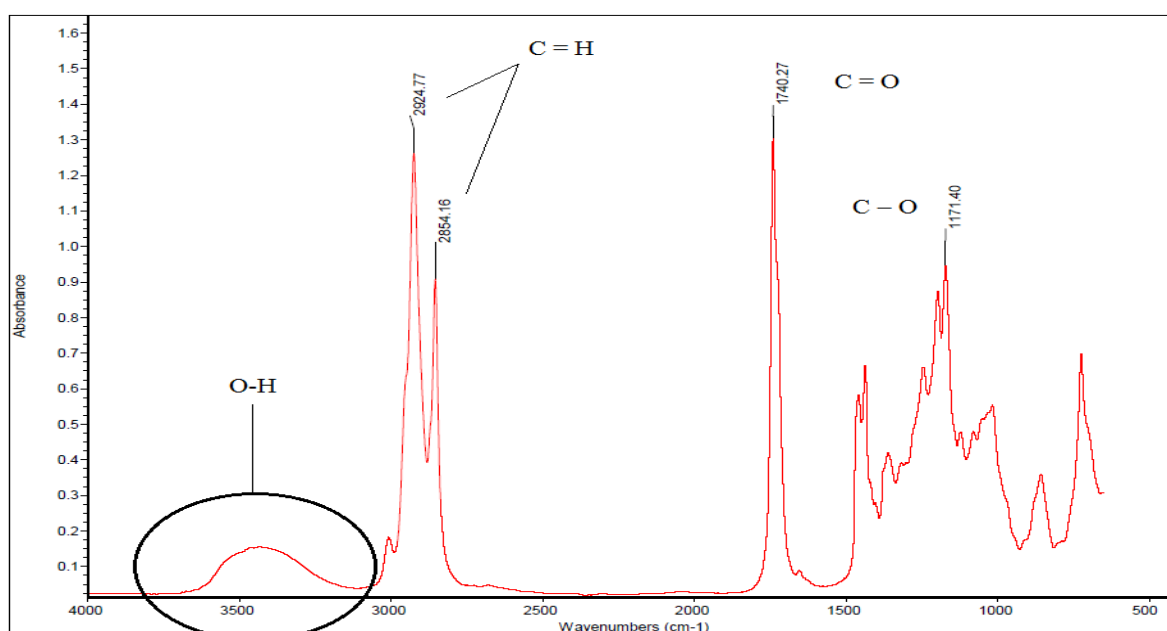


Figura 17 - Espectro de infravermelho para o biodiesel de mamona

Já a Figura 18 apresenta o espectro para uma mistura de 50% de óleo de mamona em 50% de óleo de soja (biodiesel *blends*). É possível observar uma coerência das principais absorções obtidas nos espectros anteriores (Figuras 16 e 17) com destaque para uma menor intensidade de absorção na região de aproximadamente 3400 cm^{-1} referente à hidroxila do ácido ricinoléico presente na amostra de biodiesel de mamona.

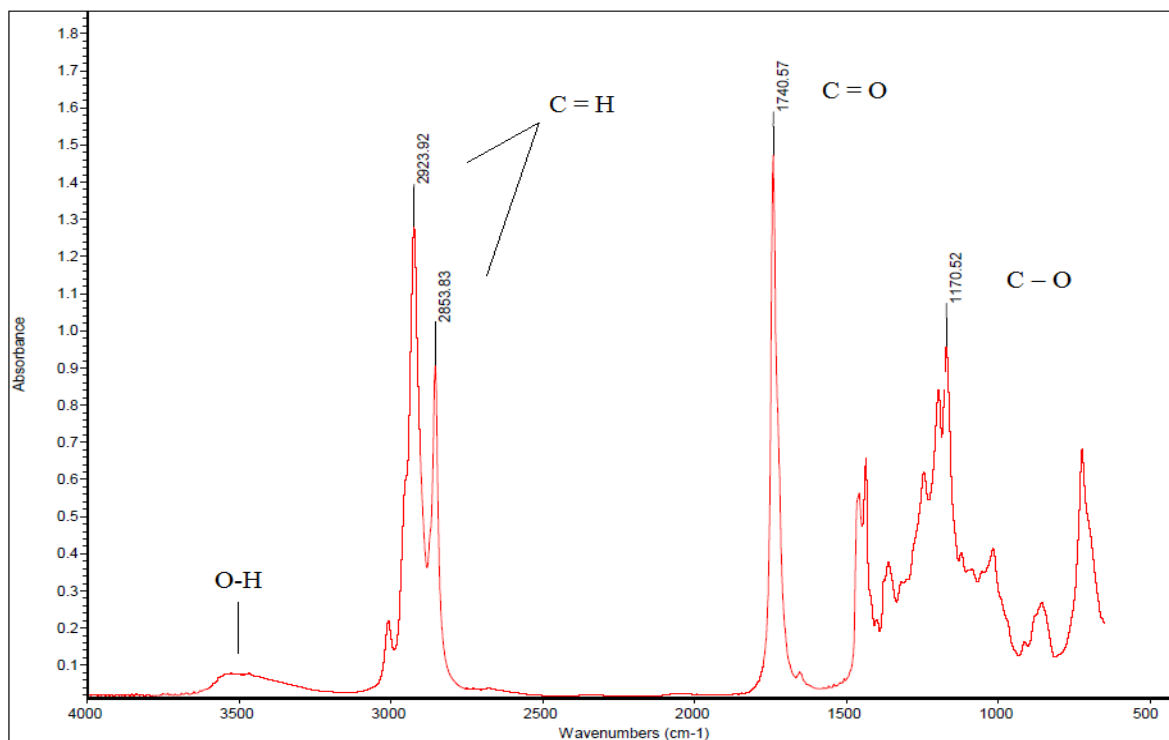


Figura 18 - Espectro de infravermelho para mistura de biodiesel de soja e mamona (50%)

7.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C

A viscosidade do biodiesel da mamona é um parâmetro a ser contornado, por apresentar resultados acima dos especificados pela ANP. As análises referentes à viscosidade cinemática foram feitas com misturas em diferentes proporções do biodiesel da mamona acrescido no biodiesel da soja (Figura 19).

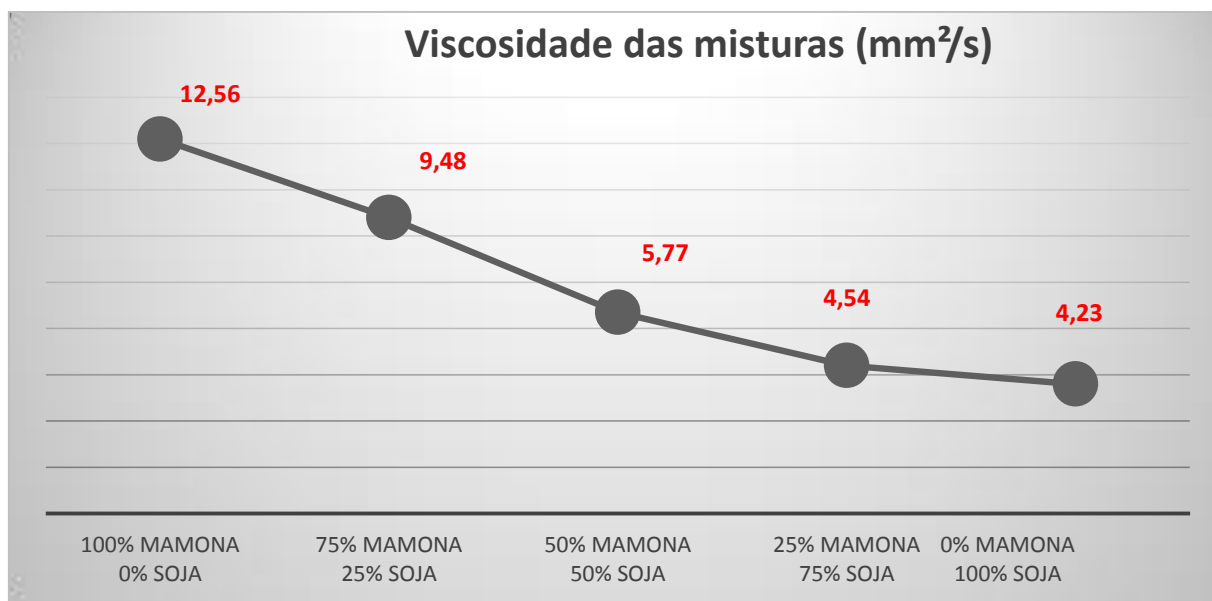


Figura 19 - Viscosidade de diferentes misturas de biodiesel de soja e mamona.

Os padrões de viscosidade para o biodiesel comercial definidos pela ANP, como se pode observado na Tabela 3 exige que esteja entre 3mm²/s e 6mm²/s. O resultado obtido para o biodiesel da soja está dentro dos padrões, como referenciado na Figura 19. Já o biodiesel proveniente da mamona, apresenta elevada viscosidade, também previsto na literatura (SOUZA, 2010).

Assim, o biodiesel da mamona, pelo parâmetro de viscosidade não pode ser comercializado, porém as análises para misturas de biodiesel de mamona em biodiesel de soja nos permite sinalizar que para misturas em até 50% o resultado desse parâmetro se enquadra nos padrões previstos na norma NBR 14041.

Percebe-se então que a elevada viscosidade já mencionada do óleo de mamona, pela grande presença do ácido ricinoléico, influenciou diretamente nos resultados encontrados para o biodiesel proveniente dessa matéria-prima. Apesar de um problema para sua aplicação como combustível, o biodiesel da mamona pode ser enquadrado em norma para comercialização através de misturas percentuais em volume, com biodiesel proveniente de soja (biodiesel *blends*), que hoje é o carro chefe da produção de biodiesel no Brasil. Vale ressaltar que mesmo fora das especificações, o biodiesel da mamona tem seus benefícios de uso, pela sua excelente capacidade de aplicação como óleo lubrificante na indústria de motores.

7.3 MASSA ESPECÍFICA

Segundo Cavalcante (2010), a massa específica é um fator que da mesma forma que a viscosidade cinemática, é um empecilho para utilização do biodiesel da mamona como combustível, por não se enquadrar nas especificações. A norma NBR 14065 prevê que o biodiesel deve estar correspondido entre 850 kg/m^3 e 900 kg/m^3 . Para a massa específica também foram realizadas análises de diferentes misturas de biodiesel de mamona em biodiesel de soja, como ilustra a Figura 20.

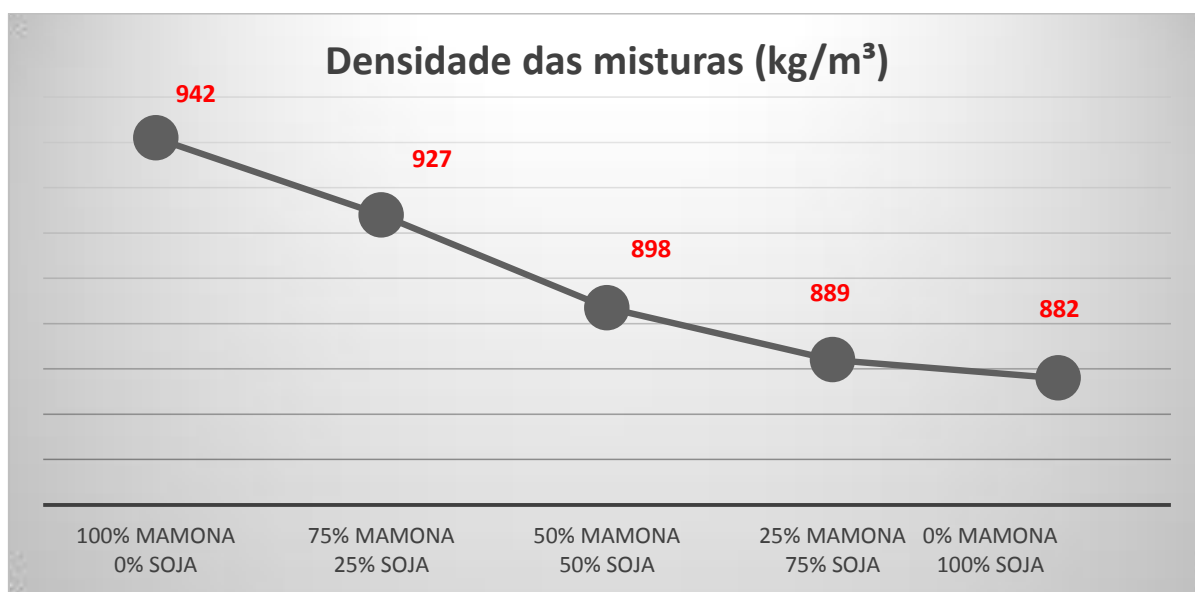


Figura 20: Densidade de diferentes misturas de biodiesel de soja e mamona.

De maneira semelhante à viscosidade, as misturas de biodiesel em até 50%, se enquadraram nas especificações. Desta forma, percebe-se que a massa específica e a viscosidade cinemática são fatores que podem ser contornados de maneira análoga na obtenção das misturas.

7.4 CORROSIVIDADE À LÂMINA DE COBRE

Para a análise de corrosividade ao Cobre (Cu), seguiu-se a norma EN 14359. Foi realizada a limpeza das lâminas de cobre e em seguida foram imersas em soluções separadas de biodieseis de mamona e de soja que se encontravam a uma temperatura de 50°C . As lâminas ficaram dentro da solução aquecida por 3 horas respeitando a norma europeia, como mostra a Figura 21.

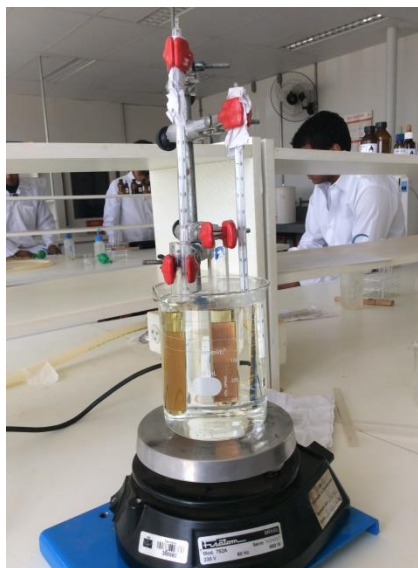


Figura 21: Sistema montado para análise da corrosão à lâmina de cobre.

Ao final desse tempo, as lâminas foram retiradas e comparadas com o referencial padrão de corrosão à lâmina de cobre (Figura 14). A Figura 22 apresenta as lâminas de cobre antes e depois de todo o procedimento experimental para essa avaliação.

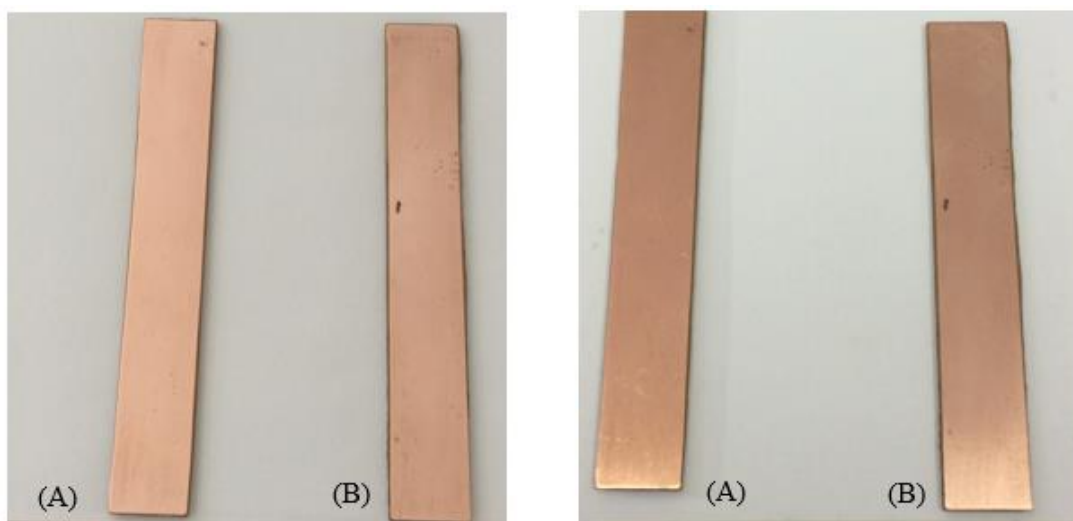


Figura 22: Lâminas de cobre (A) e (B) (esquerda) antes do procedimento experimental de imersão nas amostras de biodiesel de mamona e biodiesel de soja e lâminas de cobre (direita) depois de três horas de imersão nas amostras respectivamente de biodiesel de mamona (A) e biodiesel de soja (B).

Ao compararmos as lâminas com o referencial padrão ASTM de corrosividade à lâmina de cobre é possível observar que as mesmas se encontram dentro do padrão estabelecido pela ANP, onde a corrosividade ao cobre deve ser no máximo 1. A partir dessa análise, portanto, infere-se que os biocombustíveis se encontram com um teor de enxofre baixo, conferindo uma importante propriedade para o biodiesel.

7.5 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez obtido para as amostras de biodiesel de soja e mamona apresentaram valores elevados (Quadro 4) estando, portanto, em desconformidade com a legislação vigente para esse parâmetro (ANP, 2014). Como discutido anteriormente, um elevado índice de acidez para qualquer combustível é um fator negativo em sua qualidade, pois afeta diretamente o rendimento do motor. Isso acontece devido às reações de saponificação que transformam ácidos graxos livres em sabão e moléculas de água. Fatores como condição de armazenamento e conservação do biodiesel devem ser considerados para esse parâmetro, pois alteram significativamente sua qualidade. Um fator importante que deve ser ressaltado é que as amostras de biodiesel foram produzidas no ano de 2008.

Quadro 4 - Valores de IA das amostras de biodiesel de soja e mamona

Amostra Biodiesel	Índice de Acidez (IA) (mg KOH/ g biodiesel)	Limite*
Soja	4,48	$\leq 0,5$
Mamona	1,22	$\leq 0,5$

*resolução ANP n 07 2008

7.6 ESTABILIDADE OXIDATIVA

A partir da norma Europeia (14112) onde é referenciado o método Rancimat foram obtidos os resultados de estabilidade oxidativa para as amostras dos biodieseis de soja e mamona como mostram as Figuras 23 e 24.

O valor do período de indução encontrado para o biodiesel de soja foi de 5,10 h como pode ser observado na Figura 23. De acordo esse dado obtido, o biodiesel não atingiu o tempo mínimo de indução de 6 horas como especificado pela ANP através do método Rancimat. Em pesquisas realizadas por Brasilino (2010) e Canha (2008) foi observado que o tempo de indução para amostras de biodiesel de pinhão-manso e soja também ficaram abaixo do tempo mínimo indicado pela ANP. Apesar do tempo de indução de nossa amostra não estar dentro dos padrões estabelecidos pela ANP ela se encontra dentro da nova norma ASTM D6751, onde o tempo de indução mínimo deve ser de 3 horas.

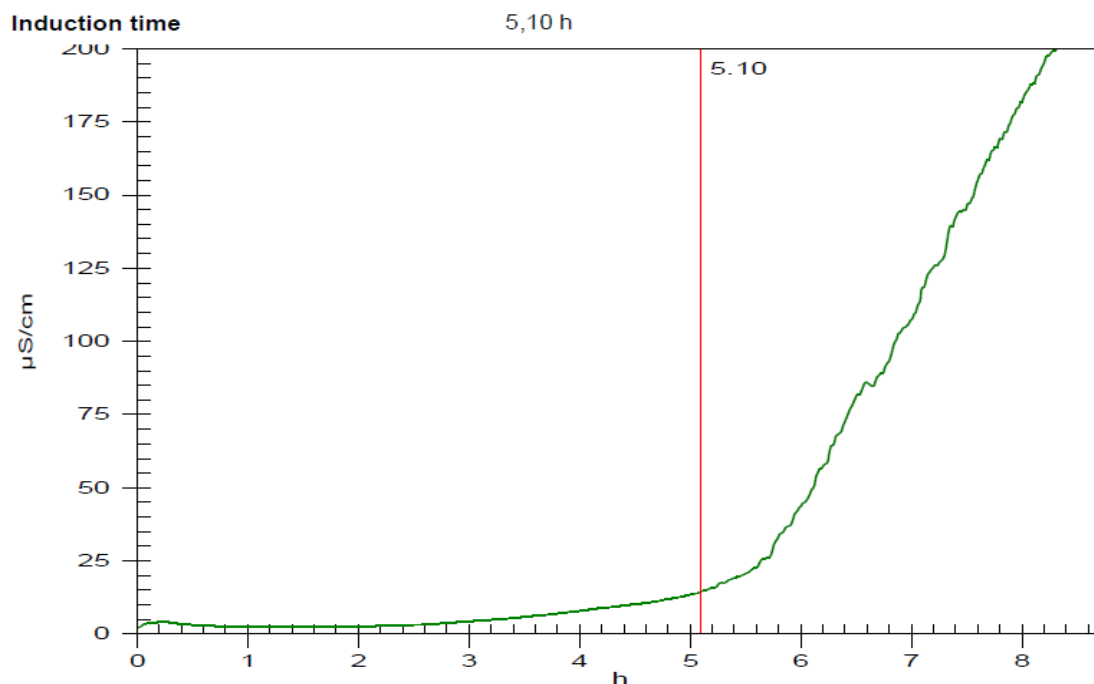


Figura 23 - Curva de estabilidade oxidativa do biodiesel de Soja.

O biodiesel de mamona apresentou um tempo de indução de aproximadamente 7 horas como mostra a Figura 24. O resultado obtido está dentro do esperado para a estabilidade oxidativa, uma vez que o biodiesel da mamona apresenta maior estabilidade à oxidação do que o biodiesel da soja.

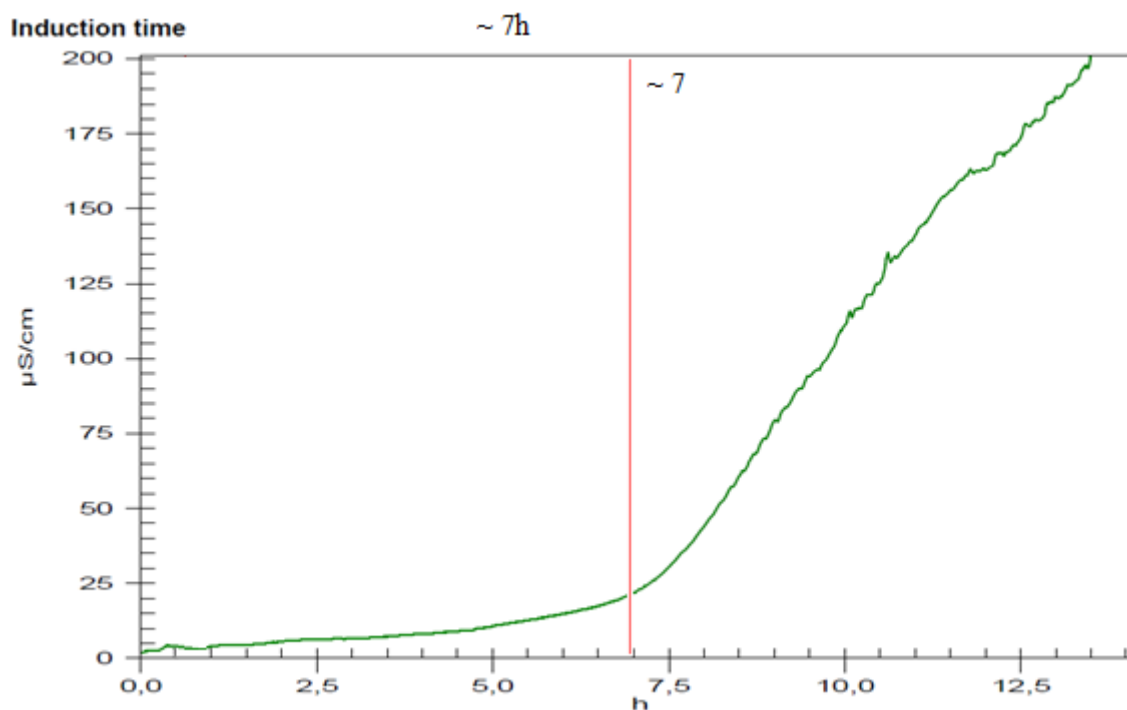


Figura 24 - Curva de estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona

Com a finalidade de se obter uma melhor visualização e comparação dos resultados obtidos, montou-se o gráfico comparativo do tempo de indução de ambas as amostras de biodiesel, como ilustra a Figura 25.

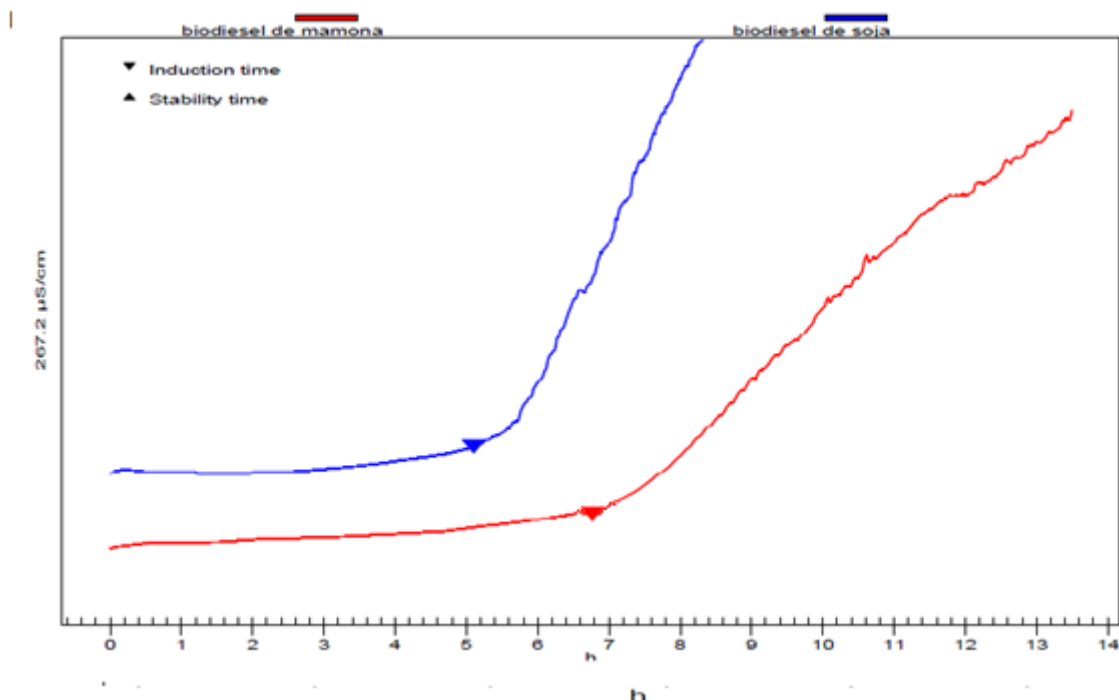


Figura 25 - Curvas de tempo de estabilidade oxidativa de biodiesel de soja e mamona.

Uma possibilidade para contornar esse problema da estabilidade oxidativa, considerando que o tempo de indução obtido em ambas as amostras foi inferior aos permitidos pela ANP seria a utilização de antioxidantes. Em trabalho realizado por Silva (2013) utilizando-se antioxidantes BHT (Butil-hidroxitolueno) e Py (Pirogalol) com adição de 500 ppm tanto para BHT quanto Py em amostras de biodiesel de soja o tempo de indução mínimo foi atingido permitindo que o biodiesel se enquadrasse nas normas estabelecidas pela ANP.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No contexto da crescente preocupação com o meio ambiente e as buscas de alternativas para a obtenção de energias limpas, a inclusão do biodiesel na matriz energética brasileira tem principalmente um caráter de substituição ao diesel comercial de origem fóssil.

A matéria-prima que origina o biodiesel tem influência direta na utilização deste biocombustível para sua aplicação em motores. A especificação proposta pela ANP, para que o biodiesel tenha um desempenho aceitável e possa ser comercializado, muitas vezes exclui a participação de algumas matérias-primas, como é o caso do óleo de mamona, que apesar de ter um excelente potencial produtivo e bom rendimento, não se enquadra em algumas das especificações previstas em norma.

O biodiesel proveniente do óleo de soja foi estudado neste trabalho como referência de qualidade, uma vez que o óleo de soja comanda a produção do biodiesel comercializado no Brasil. Já o biodiesel proveniente da mamona, apresenta características evidentemente fora dos padrões propostos pela ANP, que é o caso da viscosidade, que devido a presença do ácido ricinoléico no óleo de mamona, apresenta valores muito acima do permitido, impossibilitando sua comercialização. Considerando então o seu potencial de produção, acredita-se que o biodiesel da mamona pode tanto ser aproveitado diretamente na indústria de lubrificantes, quanto no mercado de combustíveis renováveis, quando misturado no biodiesel proveniente da soja.

As análises de viscosidade cinemática e densidade se comportaram de maneira semelhante, podendo ser observado uma diminuição em seus valores quando misturados ao biodiesel de soja. Assim, para tais parâmetros, o biodiesel da mamona se enquadrava nas especificações da ANP para biodiesel comercial, em misturas com até um mínimo de 50% de óleo de soja para as análises realizadas.

As demais análises apresentaram resultados que podem ser contornados com tratamento prévio do biodiesel, o que já é realizado pelas indústrias produtoras de biodiesel, como é o caso da estabilidade oxidativa, que para atingir a norma necessita da adição de pequenas quantidades de antioxidante na amostra, adequando o biodiesel às especificações.

Alguns trabalhos já destacam a importância da análise imediata do biodiesel produzido, a fim de se obter maior precisão nos resultados. Devido ao longo tempo de armazenamento do biodiesel disponibilizado para análise, acredita-se que algumas características originais dos biodieseis podem ter sido comprometidas. No entanto, levando

em consideração as condições apresentadas, os resultados encontrados para as amostras de biodiesel proveniente da soja e da mamona obtidas neste trabalho foram condizentes com a literatura e pode-se observar que através de misturas de biodiesel de soja em biodiesel de mamona, propriedades como viscosidade e densidade podem ser modificadas de forma a se ajustarem às especificações.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS DE ÓLEOS (ABIOVE). Disponível em: <<http://www.abiove.com.br/>>. Acesso em: 06 de Maio de 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) – **Determinação da corrosividade** – Método da lâmina de cobre. Norma 14359. 2013.

ASTM D664:2011, **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**.

ASTM D1613:2006, **Standard Test Method for Acidity in Volatile Solvents and Chemical**.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP) - **Boletim mensal do biodiesel**. Outubro de 2014. Disponível em: <www.anp.gov.br>.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel**. Portaria n. 15, de 17 de Julho de 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº42. 2004 – DOU 9.12.2004 – Retificada 19.4.2005. Disponível em: <www.anp.gov.br>.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução nº 14/2012. Disponível em: <www.anp.gov.br>.

ALISKE, M. A. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. Curitiba/PR, 2010.

AMORIM, P. Q. R. **Perspectiva histórica da cadeia da mamona e a introdução da produção de biodiesel no semi-árido brasileiro sob o enfoque da teoria dos custos de transação**. Universidade de São Paulo. 2005.

ANUÁRIO BRASILEIRO DA AGROENERGIA. **Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar – Pronaf**. . Santa Cruz do Sul: Gazeta Santa Cruz, 2005. BCB (Banco Central do Brasil). Disponível em: <http://www.bcb.gov.br/pre/bc_atende/port/pronaf.asp?idpai=faqcidadeaol>. Acesso em: 07 de Maio de 2014.

ARAÚJO, R. M. **Regulação do Biodiesel** - Especificação e Controle de Qualidade. Painel setorial de biodiesel. ANP, 29 de Novembro de 2005. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/tabile>>. Acesso em 06 de maio, 2014.

BARBOSA. R.L.; SILVA, F.M.; SALVADOR, N.; VOLPATO, C.E.S. **Desempenho comparativo de um motor de ciclo diesel utilizando diesel e misturas de biodiesel**. Ciência e Agrotecnologia, 32, 2008.

BRASIL. Lei nº 11.097 de 13 de Janeiro de 2005 art.4 XXV. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 12 de Maio de 2014.

BRASILINO, M. G. A. **Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) e suas misturas ao diesel**. João Pessoa/PB, 2010.

CANEPA, D.L. **Alternativas de configuração da cadeia produtiva do Biodiesel na perspectiva de Centros de P&D**. Porto Alegre, 2004.

CANHA, N. H. V. **Determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel e da sua relação com as condições operatórias de produção**. Lisboa/PT, 2008.

CASTRO, C. **Adequação de sistemas de cultivos de oleaginosas e avaliação dos impactos econômicos, sociais e ambientais decorrentes da sua produção**. Mestrado em Bioenergia, 2012. Disponível em: <<http://www.uel.br/>> Acesso em: 15 de Maio de 2014.

CAVALCANTE, R. M. **Predição da densidade de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas**. Rio de Janeiro. 2010.

CORRÊA, F. L. *et al.* **Crescimento de mudas de gravioleira (*Annona muricata* L.) em substrato com superfosfato simples e vermicomposto.** Revista Brasileira de Fruticultura, 2012.

FOLQUENIN, E. K. F. **Validação de análises Físico-Químicas Exigidas pela ANP para mistura Biodiesel:Diesel.** Dissertação de Mestrado. Ponta Grossa, PR. 2008.

Disponível em: <http://www.bicen-tede.uepg.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=189>
Acesso em: 14 de Maio de 2014.

GALVÃO, L. P. F. C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona.** Natal/RN, 2007.

INNOCENTINI, M. D. M. **O processo de produção industrial do biodiesel.** Unaerp. Ribeirão Preto, 2007.

JOSÉ BATISTA SOBRINHO (JBS). Disponível em: <<http://www.jbs.com.br/pt-br>>. Acesso em: 14 de maio, 2014.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J. V. e RAMOS, L. P.. **Manual de Biodiesel.** Ed. Edgard Blucher. São Paulo, 2006.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos.** Quím. Nova, 32, 2009.

METALSINTER. **Biodiesel: uma nova energia.** Disponível em: <<http://www.metalsinter.com.br/>>. Acesso em: 10 de maio, 2014.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Boletim mensal dos combustíveis renováveis.** Junho de 2014. Disponível em: <www.mme.gov.br>.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** Unigráfica. Fortaleza, 2003.

PLÁ, J. A. **Histórico do biodiesel e suas perspectivas**. Julho, 2003. Presidência da república. Casa Civil. **Subchefia para assuntos políticos**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Portaria n. 11.097, de 13 de Janeiro de 2005.

SILVA, K. T. A *et al.* **Influencia do biodiesel de mamona como aditivo antioxidante ao biodiesel de soja**. IV Congresso Brasileiro de Mamona. João Pessoa/PB, 2010.

SOUZA, R. E. **Biodiesel em um contexto histórico mundial e nacional: um estudo do processo e da viabilidade técnica e econômica para a produção de biodiesel**. Fanorpi. Paraná, 12 de Dezembro de 2010.

SZ PURIFICADORES, 2012. **Manual Técnico**. Fuel Technology. Disponível em: <http://www.szpurificadores.com.br/blog/wp-content/uploads/2012/09MANUAL_TECNICO.pdf>. Acesso em: 08 de Maio de 2014.

TAVARES, B. M.; SILVA, S. R. R. **Biodiesel: Fonte de combustível limpo atuando como rica contribuição energética, social e ecológica na região de Lins: Bertin LTDA**. Lins, 2008.

VENTURA, D. A. F.; ALVES, K. B.; SANTOS, M.K.V.A. **Análise comparativa entre o biodiesel de girassol e o biodiesel de mamona**. IV Congresso Brasileiro de Mamona e Primeiro Simpósio de Oleaginosas Energéticas. João Pessoa/PB, 2010.